

# **Reduktion von schweren Gruppe 14- Verbindungen mit niedervalenten Hauptgruppenelementverbindungen**

**Dissertation**

Zur Erlangung des akademischen Grades  
eines Doktors der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat -

vorgelegt von

**Jessica Wiederkehr M. Sc.**

geboren in Oberkirch

Fakultät für Chemie  
Universität Duisburg-Essen

2018



Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Januar 2015 bis Januar 2018 unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Stephan Schulz am Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Stephan Schulz

2. Gutachter: Prof. Dr. Matthias Epple

Vorsitz: Prof. Dr. Bettina Siebers

Datum der Disputation: 18.04.2018

***„alea iacta est“***

Gaius Julius Caesar

## Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

**„Reduktion von schweren Gruppe 14-Verbindungen mit niedervalenten  
Hauptgruppenmetallverbindungen“**

selbst verfasst und keine außer den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen benutzt habe.  
Außerdem versichere ich, diese Arbeit in dieser oder einer ähnlichen Form nicht bei einer  
anderen Universität eingereicht zu haben.

---

Jessica Wiederkehr

Essen, den 15. Januar 2018



## Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis .....	I
Tabellenverzeichnis .....	III
Schemenverzeichnis .....	IV
Abbildungsverzeichnis .....	VII
Abkürzungsverzeichnis .....	XI
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>1</b>
1.1 Niedervalente Hauptgruppenelementverbindungen .....	1
1.2 Niedervalente Verbindungen von Magnesium und ihr Einsatz als Reduktionsmittel .....	1
1.3 Niedervalente Verbindungen von Aluminium, Gallium und Indium und ihr Einsatz als Reduktionsmittel .....	6
1.4 Niedervalente Verbindungen von Zinn und Germanium .....	14
1.5 (Metalloide) Cluster von schweren Gruppe 14-Elementen .....	16
<b>2 Zielsetzung .....</b>	<b>22</b>
<b>3 Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>23</b>
3.1 Aktivierung von Ge/Sn-Stickstoff-Bindungen .....	23
3.1.1 Reduktion von $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ und $\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ .....	24
3.1.2 Synthese sowie Reduktion von $\text{L}^{1-4}\text{SnN}(\text{SiMe}_3)_2$ und $\text{L}^{1,4}\text{GeN}(\text{SiMe}_3)_2$ .....	31
3.1.3 Reduktion von $\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-trip}_2\text{SnN}(\text{SiMe}_3)_2$ .....	44
3.2 Aktivierung von Sn/Ge-Stickstoff und Sn/Ge-Halogenid Bindungen .....	50
3.2.1 Reduktion von $\text{HB}(\text{pz})_3\text{SnCl}$ und $\text{HB}(\text{pz}^*)_3\text{GeCl}$ .....	50
3.3 Aktivierung von Sn/Ge-Kohlenstoff-Bindungen .....	59
3.3.1 Reduktion von $\text{Sntrip}_2$ und $\text{Getrip}_2$ .....	60
3.3.2 Reduktion von $\text{Sn}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ .....	78
3.3.3 Reduktion von $\text{Cp}^*_2\text{Sn}$ und $\text{Cp}^*_2\text{Ge}$ .....	83
3.4 Aktivierung von Sn/Ge-Kohlenstoff- und Sn/Ge-Halogenid-Bindungen .....	87
3.4.1 Reduktion von $\text{Cp}^*\text{SnCl}$ und $\text{Cp}^*\text{GeCl}$ .....	87

3.4.2	Reduktion von Cp*SnI .....	106
3.5	Aktivierung von Sn-Silicium-Bindungen .....	110
3.5.1	Reduktion von Sn[Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> .....	110
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>117</b>
<b>5</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>130</b>
5.1	Arbeitstechniken .....	130
5.2	Analytische Methoden .....	130
5.2.1	NMR-Spektroskopie.....	130
5.2.2	IR-Spektroskopie.....	132
5.2.3	Einkristallröntgenstrukturanalyse.....	135
5.3	Analytik .....	136
5.3.1	NMR-Spektren .....	136
5.3.2	IR-Spektren .....	136
5.3.3	Elementaranalyse .....	136
5.3.4	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse .....	136
5.3.5	UV/VIS-Spektrum.....	136
5.4	Verwendete Chemikalien.....	137
5.5	Präparative Arbeiten .....	138
5.5.1	Synthese der Sn(II)- und Ge(II)-Verbindungen .....	138
5.5.2	Synthese der Reduktionsmittel.....	152
5.5.3	Reduktionsreaktionen.....	157
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>169</b>
<b>7</b>	<b>Danksagung .....</b>	<b>178</b>
<b>8</b>	<b>Kristallographischer Anhang.....</b>	<b>180</b>
<b>9</b>	<b>Publikationsliste und Konferenzen.....</b>	<b>189</b>



## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zusammenfassung der Reduktionsreaktionen von $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ und $\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ .	29
Tabelle 2: Reduktion von $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ in Anwesenheit von Donoren.	30
Tabelle 3: Wichtige Bindungslängen und Bindungswinkel von Verbindung <b>6</b> .	36
Tabelle 4: Wichtige Bindungslängen und Bindungswinkel von <b>7</b> .	39
Tabelle 5: Übersicht der Reduktionsreaktionen von $\text{L}^1\text{SnN}(\text{SiMe}_3)_2$ und $\text{L}^4\text{GeN}(\text{SiMe}_3)_2$ .	44
Tabelle 6: Vergleich mit den Literaturwerten für $\text{dippNacNacMgN}(\text{SiMe}_3)_2$ .	47
Tabelle 7: Übersicht der Reduktionsreaktionen mit $\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-trip}_2\text{SnN}(\text{SiMe}_3)_2$ .	49
Tabelle 8: Vergleich mit den Literaturdaten für $[\text{HB}(\text{pz})_3]_2\text{Mg}$ .	52
Tabelle 9: Vergleich mit den Literaturdaten für $\text{dippNacNacSnCl}$ .	53
Tabelle 10: Vergleich der Daten von $[\text{HB}(\text{pz}^*)_3]_2\text{Mg}$ mit den Literaturwerten.	56
Tabelle 11: Zusammenfassung der Reduktionsreaktionen von $\text{HB}(\text{pz})_3\text{SnCl}$ und $\text{HB}(\text{pz}^*)_3\text{GeCl}$ .	58
Tabelle 12: Übersicht wichtiger Bindungslängen und Bindungswinkel von <b>8</b> .	61
Tabelle 13: Wichtige Bindungslängen und Bindungswinkel von <b>9</b> .	68
Tabelle 14: Wichtige Bindungslängen und Bindungswinkel von <b>10</b> .	71
Tabelle 15: Zusammenfassung der Reduktionsreaktionen von $\text{Sntrip}_2$ und $\text{Getrip}_2$ .	77
Tabelle 16: Wichtige Bindungslängen und Bindungswinkel von <b>11</b> .	80
Tabelle 17: Zusammenfassung der Reduktionsreaktionen von $\text{Sn}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ .	82
Tabelle 18: Zusammenfassung der Reduktionsreaktionen von $\text{Cp}^*_2\text{Sn}$ und $\text{Cp}^*_2\text{Ge}$ .	87
Tabelle 19: Zusammenfassung der möglichen, sich überlagernden Zinncluster.	93
Tabelle 20: Wichtige Bindungswinkel und Bindungslängen von <b>13</b> .	96
Tabelle 21: Temperatureffekte des Lösungsmittels: $\text{dippNacNacIn}$ mit $\text{Cp}^*\text{SnCl}$ .	99
Tabelle 22: Vergleich der Daten für $[\text{dippNacNacInCl}(\mu\text{-OH})]_2$ mit der Literatur.	101
Tabelle 23: Vergleich mit den Literaturdaten für $(\text{dippNacNacInCl})_2$ .	105
Tabelle 24: Zusammenfassung der Umsetzungen mit $\text{Cp}^*\text{SnCl}$ , $\text{Cp}^*\text{Ge}$ und $\text{Cp}^*\text{SnI}$ .	109
Tabelle 25: Wichtige Bindungswinkel und Bindungslängen von <b>14</b> .	112
Tabelle 26: Zusammenfassung der Umsetzungen mit $\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2$ .	116

## Schemenverzeichnis

Schema 1: Darstellung der Mg(I)-Verbindungen.....	3
Schema 2: Synthese der Ge(0)-Verbindung.....	4
Schema 3: Darstellung von Aluminiummonochlorid mittels Co-Kondensationsverfahren.....	7
Schema 4: Synthese von <sup>dipp</sup> NacNacAl.....	8
Schema 5: Oxidative Additionsreaktionen von <sup>dipp</sup> NacNacAl.....	8
Schema 6: Insertionsreaktionen von <sup>dipp</sup> NacNacAl in E-E Bindungen.....	9
Schema 7: Darstellung von <sup>dipp</sup> NacNacGa.....	10
Schema 8: Synthese des Ge <sub>4</sub> ( <sup>dipp</sup> NacNacGa) <sub>2</sub> .....	11
Schema 9: Darstellung von [ <sup>dipp</sup> NacNacGa(Cl)] <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> .....	12
Schema 10: Synthese von <sup>dipp</sup> NacNacIn.....	13
Schema 11: Bi-C-Bindungsaktivierung durch <sup>dipp</sup> NacNacIn.....	14
Schema 12: Umsetzung der Sn(I)- und Ge(I)-Lösungen.....	18
Schema 13: Beispiele für metalloide Cluster-Synthesen über reduktive Kupplungen.....	19
Schema 14: Metalloide Cluster-Synthesen über Zinnhydride.....	20
Schema 15: Übersicht der untersuchten Faktoren, (HGM: Hauptgruppenmetall).....	22
Schema 16: Aktivierung einer E-N-Bindung (E = Sb) mit <sup>dipp</sup> NacNacGa.....	24
Schema 17: Umsetzung Sn[N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> mit ( <sup>dipp</sup> NacNacMg) <sub>2</sub> .....	25
Schema 18: Umsetzung Sn[N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> mit <sup>dipp</sup> NacNacGa.....	26
Schema 19: Umsetzung von Ge[N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> mit ( <sup>dipp</sup> NacNacMg) <sub>2</sub> .....	28
Schema 20: Umsetzung von Ge[N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> mit <sup>dipp</sup> NacNacGa.....	28
Schema 21: Darstellung der Verbindungen <b>1–6</b> .....	31
Schema 22: Übersicht der synthetisierten Verbindungen <b>1–6</b> .....	32
Schema 23: Umsetzung von <b>3</b> mit ( <sup>dipp</sup> NacNacMg) <sub>2</sub> .....	38
Schema 24: Umsetzung von <b>3</b> mit <sup>dipp</sup> NacNacGa.....	41
Schema 25: Umsetzung von <b>2</b> mit ( <sup>dipp</sup> NacNacMg) <sub>2</sub> .....	41
Schema 26: Vermuteter Reaktionsverlauf bei der Umsetzung von <b>2</b> mit (PrisoMg) <sub>2</sub> .....	42
Schema 27: Umsetzung von <b>2</b> mit <sup>dipp</sup> NacNacGa.....	43
Schema 28: Umsetzung von C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -2,6-trip <sub>2</sub> SnN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> mit ( <sup>dipp</sup> NacNacMg) <sub>2</sub> .....	45
Schema 29 : Umsetzung von HB(pz) <sub>3</sub> SnCl mit ( <sup>dipp</sup> NacNacMg) <sub>2</sub> .....	51
Schema 30: Reaktion von HB(pz) <sub>3</sub> SnCl mit <sup>dipp</sup> NacNacGa.....	54
Schema 31: Umsetzung HB(pz*) <sub>3</sub> GeCl mit ( <sup>dipp</sup> NacNacMg) <sub>2</sub> .....	57
Schema 32: Umsetzung HB(pz*) <sub>3</sub> GeCl mit <sup>dipp</sup> NacNacGa.....	57

Schema 33: Aktivierung von Sb-C- und Bi-C-Bindungen mit (LMg) <sub>2</sub> und LE. ....	59
Schema 34: Umsetzung Sntrip <sub>2</sub> mit (dippNacNacMg) <sub>2</sub> zum Zinncluster Sn <sub>10</sub> trip <sub>8</sub> ( <b>8</b> ). ....	60
Schema 35: Umsetzung Sntrip <sub>2</sub> mit (mesNacNacMg) <sub>2</sub> . ....	70
Schema 36: Umsetzung Sntrip <sub>2</sub> mit dippNacNacGa. ....	73
Schema 37: Umsetzung Getrip <sub>2</sub> mit (dippNacNacMg) <sub>2</sub> . ....	74
Schema 38: Umsetzung von Ge <sub>2</sub> trip <sub>4</sub> mit (PrisoMg) <sub>2</sub> . ....	76
Schema 39: Umsetzung von Sn[CH(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> mit (dippNacNacMg) <sub>2</sub> . ....	79
Schema 40: Umsetzung des Sn[CH(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> mit dippNacNacGa. ....	81
Schema 41: Umsetzungen von (SbCp*) <sub>4</sub> mit (LMg) <sub>2</sub> und LGa. ....	83
Schema 42: Vermutete Reaktion von Cp* <sub>2</sub> Sn mit (dippNacNacMg) <sub>2</sub> . ....	84
Schema 43: Umsetzung von Cp* <sub>2</sub> Ge mit (dippNacNacMg) <sub>2</sub> . ....	85
Schema 44: Umsetzung von Cp* <sub>2</sub> Ge mit (mesNacNacMg) <sub>2</sub> . ....	86
Schema 45: Umsetzung von Cp* <sub>2</sub> Ge mit dippNacNacGa. ....	86
Schema 46: Umsetzung von Cp*SnCl mit (dippNacNacMg) <sub>2</sub> . ....	88
Schema 47: Umsetzung von dippNacNacGa mit Cp*SnCl. ....	89
Schema 48: Umsetzung von dippNacNacGa mit Cp*SnCl in Fluorbenzol. ....	95
Schema 49: Umsetzung von dippNacNacIn mit Cp*SnCl. ....	99
Schema 50: Umsetzung von dippNacNacAl mit Cp*SnCl. ....	101
Schema 51: Umsetzung von dippNacNacGa mit Cp*GeCl. ....	103
Schema 52: Umsetzung von dippNacNacIn mit Cp*GeCl. ....	104
Schema 53: Umsetzung von dippNacNacAl mit Cp*SnI. ....	107
Schema 54 Umsetzung von dippNacNacIn mit Cp*SnI. ....	108
Schema 55: Umsetzung von Sn[Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> mit (dippNacNacMg) <sub>2</sub> . ....	110
Schema 56: Umsetzung von Sn[Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> mit dippNacNacGa. ....	110
Schema 57: Umsetzung Sn[Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> mit dippNacNacAl zu <b>14</b> . ....	111
Schema 58: Oxidative Addition der C-H-Bindung des Cp*H an dippNacNacAl. ....	113
Schema 59: Intramolekulare C-H-Aktivierung eines Ca-Komplexes. ....	114
Schema 60: Möglicher Reaktionsverlauf zur Bildung von <b>14</b> . ....	114
Schema 61: E-N-Bindungsaktivierungen mit Mg(I). ....	117
Schema 62: E-N-Bindungsaktivierungen mit Ga(I). ....	119
Schema 63: Reduktionen von Sn <sub>2</sub> trip <sub>4</sub> mit Mg(I). ....	120
Schema 64: Reduktionen von Ge <sub>2</sub> trip <sub>4</sub> mit Mg(I). ....	122
Schema 65: Reduktionen von Sn[CH(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> mit Mg(I). ....	123
Schema 66: Reduktionen von Cp* <sub>2</sub> Sn und Cp* <sub>2</sub> Ge mit Mg(I). ....	124

Schema 67: Reduktionen von Cp*SnCl und Cp*GeCl mit Mg(I). .....	124
Schema 68: Reduktionen von E-C-Bindungen mit Ga(I). .....	125
Schema 69: Reduktionen von E-C-Bindungen (E-Hal) mit Ga(I). .....	125
Schema 70: Reduktionen von E-C (E-Hal) mit In(I). .....	127
Schema 71: Reduktion von Sn-Si mit Mg(I), Ga(I), Al(I). .....	128
Schema 72: Kristallstruktur von <b>14</b> .....	128

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Molekülstrukturen von $[\text{PrisoMg(I)}]_2$ (links) und $[\text{dippNacNacMg(I)}]_2$ (rechts).	2
Abbildung 2: HOMO (links) und LUMO (rechts) von $[\text{PrisoMg(I)}]_2$ .	2
Abbildung 3: Einordnung der Oxidationspotentiale häufig eingesetzter Reduktionsmittel.	4
Abbildung 4: Molekülstrukturen der NHC-stabilisierten Ge(0)- und Sn(0)-Dimere.	5
Abbildung 5: Beispiele von E(I)-Verbindungen, die durch Reduktion mit Mg(I)-Verbindungen hergestellt wurden.	5
Abbildung 6: Strukturen der tetraanionischen $\text{Sb}_4^-$ sowie $\text{Sb}_8^-$ -Cluster.	6
Abbildung 7: Struktur des $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$ und des Al <sub>77</sub> -Clusters $[\text{Al}_{77}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_{20}]^{2-}$ .	7
Abbildung 8: Hexamere Struktur des $[\text{GaCp}^*]_6$ .	9
Abbildung 9: Grenzoritalbetrachtung für $\text{dippNacNacGa}$ .	10
Abbildung 10: Molekülstruktur von $[\text{In}_{68}\{\text{B}(\text{NdippCH})_2\}_{12}]^-$ .	13
Abbildung 11: Darstellung des ersten monomeren Stannylens/Germylens.	14
Abbildung 12: Germylen und Stannylen im Singulett Zustand.	15
Abbildung 13: Verschiedene Typen von Gruppe 14-Clustern.	17
Abbildung 14: Molekülstruktur von $\text{Ge}_{18}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_6$ .	21
Abbildung 15: Reaktion des $\text{IPr}\cdot\text{GeCl}_2$ mit $(\text{LMg})_2$ bzw. $\text{LGa}$ .	23
Abbildung 16: <i>In-situ</i> $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ mit $(\text{dippNacNacMg})_2$ nach 5 h bei 60 °C.	25
Abbildung 17: <i>In-situ</i> $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ mit $(\text{dippNacNacMg})_2$ nach 12 h bei 60 °C.	26
Abbildung 18 : <i>In-situ</i> $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ mit $\text{dippNacNacAl}$ .	27
Abbildung 19: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung <b>1</b> .	33
Abbildung 20: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung <b>4</b> .	34
Abbildung 21: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung <b>6</b> .	35
Abbildung 22: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung <b>2</b> .	35
Abbildung 23: Molekülstruktur der Verbindung <b>6</b> .	36
Abbildung 24: Molekülstruktur von $\text{dippNacNacMgL}^1$ ( <b>7</b> ).	38
Abbildung 25: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von <b>7</b> .	40
Abbildung 26: <i>In-situ</i> $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von $\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-trip}_2\text{SnN}(\text{SiMe}_3)_2$ mit $(\text{dippNacNacMg})_2$ .	45
Abbildung 27: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von $\text{dippNacNacMgN}(\text{SiMe}_3)_2$ .	46

Abbildung 28: Molekülstruktur von $\text{dippNacNacMgN}(\text{SiMe}_3)_2$ .....	46
Abbildung 29: <i>In-situ</i> $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von $\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-trip}_2\text{SnN}(\text{SiMe}_3)_2$ mit $\text{dippNacNacGa}$ .....	48
Abbildung 30: <i>In-situ</i> $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von $\text{HB}(\text{pz})_3\text{SnCl}$ mit $(\text{dippNacNacMg})_2$ .....	51
Abbildung 31: Molekülstruktur des Co-Kristallisates. ....	52
Abbildung 32: <i>In-situ</i> $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von $\text{HB}(\text{pz})_3\text{SnCl}$ mit $\text{dippNacNacGa}$ .....	54
Abbildung 33: <i>In-situ</i> $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von $\text{HB}(\text{pz}^*)_3\text{GeCl}$ mit $(\text{dippNacNacMg})_2$ .....	55
Abbildung 34: Molekülstruktur des $[\text{HB}(\text{pz}^*)_3]_2\text{Mg}$ . ....	56
Abbildung 35: Molekülstruktur des $\text{Sn}_{10}\text{trip}_8$ Clusters ( <b>8</b> ). ....	61
Abbildung 36: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des $\text{Sn}_{10}\text{trip}_8$ Clusters ( <b>8</b> ). ....	63
Abbildung 37: Temperaturabhängige $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von <b>8</b> . ....	64
Abbildung 38: Temperaturabhängige $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von <b>8</b> . ....	64
Abbildung 39: $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum des $\text{Sn}_{10}\text{trip}_8$ Clusters ( <b>8</b> ). ....	65
Abbildung 40: UV/VIS Spektrum des $\text{Sn}_{10}\text{trip}_8$ Clusters ( <b>8</b> ). ....	66
Abbildung 41: <i>In-situ</i> $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von $\text{Sntrip}_2$ mit $(\text{dippNacNacMg})_2$ nach 6 h bei 90-100 °C. ....	66
Abbildung 42: <i>In-situ</i> $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von $\text{Sntrip}_2$ mit $(\text{dippNacNacMg})_2$ nach 24 h bei 90-100 °C. ....	67
Abbildung 43: Molekülstruktur der Verbindung <b>9</b> . ....	68
Abbildung 44: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum einer Lösung von <b>9</b> in Toluol- $d_8$ .....	69
Abbildung 45: <i>In-situ</i> $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von $\text{Sn}_2\text{trip}_4$ und $(\text{mesNacNacMg})_2$ . .	70
Abbildung 46: Molekülstruktur von <b>10</b> .....	71
Abbildung 47: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von <b>10</b> in $\text{C}_6\text{D}_6$ .....	72
Abbildung 48: Vergleich der $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von $\text{LMgtrip}$ mit der Reaktion von $\text{Getrip}_2$ mit $(\text{LMg})_2$ .....	74
Abbildung 49: Vergleich der $^1\text{H}$ -NMR-Spektren $\text{LMgtrip}$ mit der Reaktion von $\text{Getrip}_2$ mit $(\text{LMg})_2$ .....	75
Abbildung 50: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum einer Lösung der Kristalle aus der Reaktion von $\text{PrisoMg}$ und $\text{Getrip}_2$ . ....	76
Abbildung 51: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von <b>11</b> . ....	78
Abbildung 52: Molekülstruktur von <b>11</b> .....	79

Abbildung 53: <i>In-situ</i> $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von $\text{Sn}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ mit $(^{\text{mes}}\text{NacNacMg})_2$ .	81
Abbildung 54: <i>In-situ</i> $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von $\text{Cp}^*_2\text{Ge}$ mit $(^{\text{mes}}\text{NacNacMg})_2$ .	85
Abbildung 55: <i>In-situ</i> $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von $^{\text{dipp}}\text{NacNacGa}$ mit $\text{Cp}^*\text{SnCl}$ (Verhältnis 1:1).	88
Abbildung 56: <i>In-situ</i> $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von $^{\text{dipp}}\text{NacNacGa}$ mit $\text{Cp}^*\text{SnCl}$ (Verhältnis 0.75:1).	90
Abbildung 57: Molekülstruktur von <b>12</b> .	91
Abbildung 58: $\text{Sn}_{24}$ -Doppel-Ikosaeder (I).	92
Abbildung 59: $\text{Sn}_{21}$ -Cluster (II).	92
Abbildung 60: $\text{Sn}_{22}$ -Cluster (III).	92
Abbildung 61: $\text{Sn}_9$ -Cluster (IV).	93
Abbildung 62: $\text{Sn}_{18}\text{Ga}_6$ -Cluster (V).	93
Abbildung 63: Molekülstruktur des $\text{Sn}_{17}$ -Clusters ( <b>13</b> ).	95
Abbildung 64: Molekülstruktur des $\text{Sn}_{17}$ -Clusters ( <b>13</b> ).	96
Abbildung 65: <i>In-situ</i> $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von $^{\text{dipp}}\text{NacNacIn}$ mit $\text{Cp}^*\text{SnCl}$ .	98
Abbildung 66: Kristallstruktur des Nebenprodukts $[\text{dippNacNacInCl}(\mu\text{-OH})]_2$ .	100
Abbildung 67: <i>In-situ</i> $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von $^{\text{dipp}}\text{NacNacAl}$ mit $\text{Cp}^*\text{SnCl}$ ...	102
Abbildung 68: <i>In-situ</i> $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von $\text{Cp}^*\text{GeCl}$ mit $^{\text{dipp}}\text{NacNacGa}$ .	103
Abbildung 69: Molekülstruktur von $(^{\text{dipp}}\text{NacNacInCl})_2$ .	105
Abbildung 70: <i>In-situ</i> $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von $^{\text{dipp}}\text{NacNacGa}$ mit $\text{Cp}^*\text{SnI}$ .	106
Abbildung 71: <i>In-situ</i> $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von $\text{Cp}^*\text{SnI}$ mit $^{\text{dipp}}\text{NacNacIn}$ .	107
Abbildung 72: <i>In-situ</i> $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von $\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2$ mit $^{\text{dipp}}\text{NacNacAl}$ .	111
Abbildung 73: Molekülstruktur von <b>14</b> .	112
Abbildung 74: $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der isolierten Kristalle von <b>14</b> in $\text{C}_6\text{D}_6$ .	115
Abbildung 75: Molekülstruktur des Magnesiumoxidationsproduktes ( <b>7</b> ).	118
Abbildung 76: Kristallstruktur von Verbindung <b>8</b> .	121
Abbildung 77: Kristallstruktur von <b>9</b> (links) und <b>10</b> (rechts).	121
Abbildung 78: Kristallstruktur von <b>11</b> .	123
Abbildung 79: Molekülstruktur von <b>13</b> .	126
Abbildung 80: Schematischer Aufbau eines NMR-Gerätes.	132
Abbildung 81: Modell eines schwingenden zweiatomigen Moleküls.	133
Abbildung 82: Aufbau eines Michelson-Interferometers.	134

Abbildung 83: Schematische Darstellung der Bragg'schen Reflexion.....	135
---	-----



## Abkürzungsverzeichnis

Å	Angström
Ar	Aryl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
CGMT	Carter-Goddard-Malrieu-Trinquir
d	Dublett, Tage
DFT	Dichtefunktional-Theorie
dipp	2,6- <i>iso</i> -Propylphenyl
<sup>dipp</sup> NacNac	HC[C(Me)N(dipp)] <sub>2</sub>
E	Element
Et	Ethyl
et al.	und andere
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
HGM	Hauptgruppenmetall
HOMO	Highest occupied molecular orbital
Hyp	Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
IR	Infrarot
<sup>i</sup> Pr	<i>iso</i> -Propyl
J	Kopplungskonstante
LIFDI	Liquid Injection Field Desorption Ionisation
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
m	Multiplett
M	Metall
Me	Methyl
Mes	Mesityl
<sup>mes</sup> NacNac	HC[C(Me)N(mes)] <sub>2</sub>
NacAc	$\beta$ -Enaminoketiminat
NacNac	$\beta$ -Diketminat
NBO	Natural bonding orbital
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NHC	<i>N</i> -Heterocyclisches Carben
NMR	Nuclear magnetic resonance
Ph	Phenyl
ppm	Parts per million
Priso	[(dipp)NC(N <sup><i>i</i></sup> Pr <sub>2</sub> )N(dipp)]

q	Quartett
r	Geometrischer Abstand
R	Rest
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
sept	Septett
t	Triplett
THF	Tetrahydrofuran
trip	2,4,6-Tri-( <i>iso</i> -propyl)phenyl
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butyl
δ	Chemische Verschiebung
η	Haptizität

# 1 Einleitung

## 1.1 Niedervalente Hauptgruppenelementverbindungen

Als niedervalent oder auch subvalent bezeichnet man Verbindungen, in denen das entsprechende Zentralatom seine „normale“, d. h. bevorzugte Oxidationsstufe oder Wertigkeit unterschreitet. Da niedervalente Verbindungen oftmals zur Disproportionierung neigen, muss diese kinetisch unterdrückt werden, um eine Stabilisierung der Moleküle zu erreichen.<sup>[1]</sup> Dazu gibt es verschiedene Ansätze. Zum einen lässt sich durch eine Abschirmung der Metall-Metall-Bindung mittels sterisch anspruchsvoller Liganden die Stabilität niedervalenter Verbindungen erhöhen. Zum anderen ist es möglich, durch Einsatz von chelatisierenden Liganden die Koordinationssphäre der Metalle zu sättigen. Außerdem können subvalente Verbindungen durch starke  $\sigma$ -Donoren (z. B. *N*-heterozyklische Carbene) elektronisch stabilisiert werden.<sup>[2,3,4]</sup> Einige Beispiele für die verschiedenen Stabilisierungsmöglichkeiten werden in den folgenden Kapiteln präsentiert.

## 1.2 Niedervalente Verbindungen von Magnesium und ihr Einsatz als Reduktionsmittel

**Magnesium** ist in der Natur allgegenwärtig und liegt, wie alle Erdalkalimetalle, in seinen bekannten natürlich vorkommenden Verbindungen in der formalen Oxidationsstufe +2 vor.<sup>[5]</sup> Unter extremen Gegebenheiten (Weltraumbedingungen) konnten u.a. 2003 mit  $\text{Mg(I)NC}$ <sup>[6]</sup> und 2004 mit  $\text{HMgMgH}$ <sup>[7]</sup> (Matrixisolation) erstmals Beispiele von Magnesium in der formalen Oxidationsstufe +1 beobachtet werden. Die erfolgreiche Darstellung der ersten stabilen Zink(I)-Verbindung  $\text{Cp}^*\text{ZnZnCp}^*$  ( $\text{Cp}^* = \eta^5(\text{C}_5\text{Me}_5)$ ) durch *Carmona et al.*<sup>[8]</sup> sowie quantenchemische Rechnungen waren Grundlage der Annahme, dass Magnesium in der Lage ist, stabile Verbindungen des Typs  $\text{RMMR}$  in der formalen Oxidationsstufe +1 zu bilden. Dies wurde im Jahre 2007 durch *Jones et al.*<sup>[5]</sup> durch die erfolgreiche Isolierung von  $[\text{PrisoMg(I)}]_2$ ,  $[\text{dippNacNacMg(I)}]_2$  und  $[\text{mesNacNacMg(I)}]_2$  zum ersten Mal experimentell bewiesen (Abbildung 1).

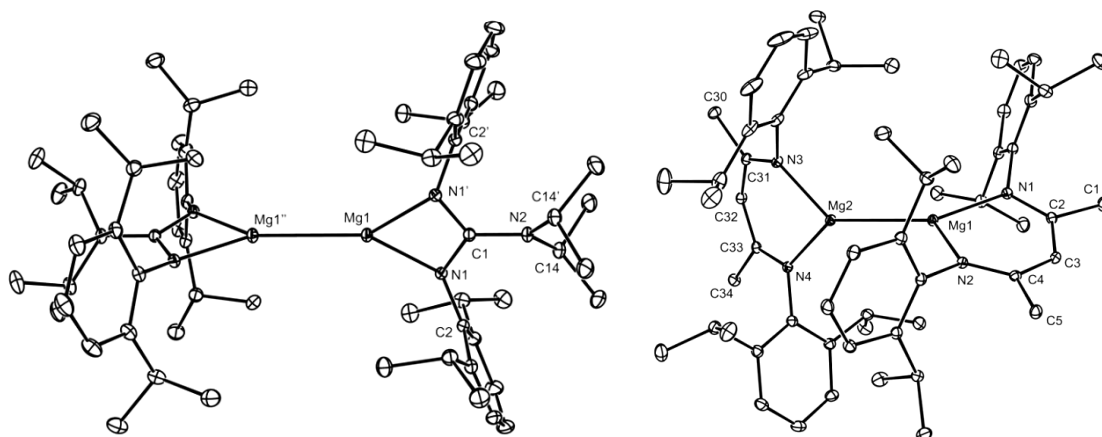


Abbildung 1: Molekülstrukturen von  $[\text{PrisoMg(I)}]_2$  (links) und  $[\text{dippNacNacMg(I)}]_2$  (rechts).<sup>[5]</sup>

Die Verbindungen weisen eine kovalent gebundene zentrale  $\text{Mg}_2^{2+}$ -Einheit auf, die durch die sterisch anspruchsvollen, chelatisierenden Guanidinat- (Priso) bzw.  $\beta$ -Diketiminatliganden ( $\text{dippNacNac}$ ,  $\text{mesNacNac}$ ) stabilisiert wird. Um die Bindungsverhältnisse genauer zu verstehen, wurden für  $(\text{PrisoMg})_2$  DFT-Rechnungen (density functional theory) durchgeführt.<sup>[5]</sup> Als HOMO wurde das  $\sigma$ -Molekülorbital der Mg-Mg-Bindung (Abbildung 2, links) ermittelt, welches laut NBO-Analyse (natural bonding orbital) zu 93.2 %  $s$ -Charakter aufweist.<sup>[5]</sup>

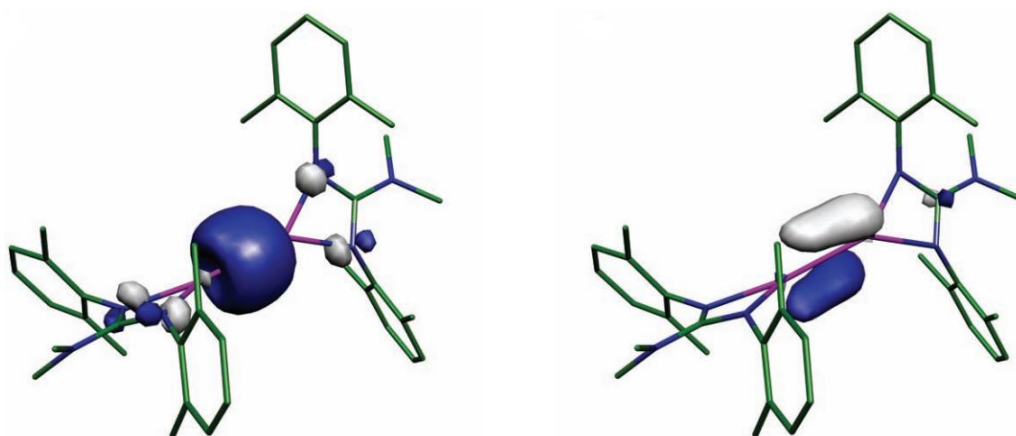
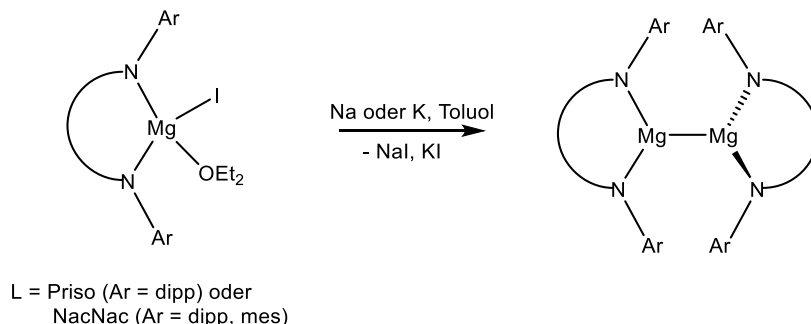


Abbildung 2: HOMO (links) und LUMO (rechts) von  $[\text{PrisoMg(I)}]_2$ .<sup>[5]</sup>

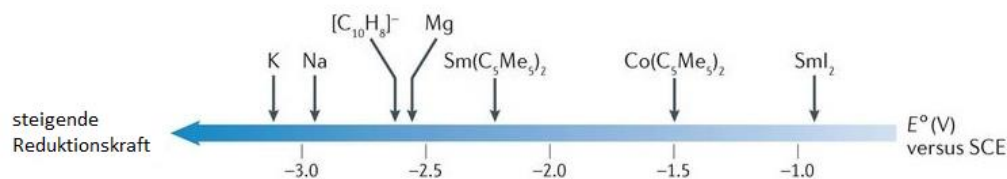
Das LUMO und LUMO+1 sind annäherungsweise entartet ( $\Delta E = 0.11$  eV) und ergeben sich aus den  $\pi$ -Orbitalen der Mg-Mg-Bindung (Abbildung 2, rechts). Die NBO-Analyse belegt den überwiegend ionischen Charakter der Mg-N-Bindung, sodass die  $\text{Mg}_2$ -Einheit am besten als  $\text{Mg}_2^{2+}$ -Dikation beschrieben werden kann, das durch die monoanionischen Liganden stabilisiert wird.<sup>[5]</sup> Die Synthese aller  $\text{Mg(I)}$ -Verbindungen erfolgt über eine Wurtz-analoge

Kupplungsreaktion der jeweiligen Mg(II)-Verbindung  $^{\text{dipp}}\text{NacNacMgI}(\text{OEt}_2)$ ,  $^{\text{mes}}\text{NacNacMgI}(\text{OEt}_2)$  oder  $\text{PrisoMgI}(\text{OEt}_2)$  mit Alkalimetallen (Schema 1).



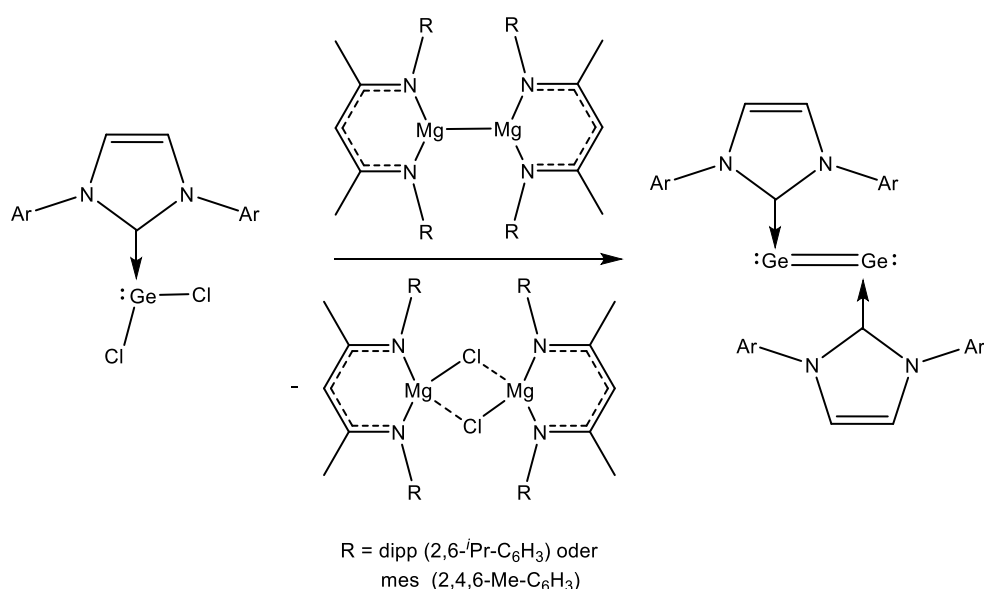
**Schema 1: Darstellung der Mg(I)-Verbindungen.**

Seit der ersten Präsentation im Jahre 2007 haben sich die Magnesium(I)-Verbindungen mit den  $\beta$ -Diketiminatliganden in den letzten Jahren von einer chemischen Kuriosität zu einem vielseitigen Ein-Elektronen-Reduktionsmittel entwickelt.<sup>[5]</sup> Die von *Jones et al.* konzipierten Magnesium(I)-Dimere eröffnen neue, mit konventionellen Reduktionsmitteln nicht zugängliche Syntheserouten und ermöglichen damit den Zugang zu außergewöhnlichen Molekülen. Im Gegensatz zu den traditionellen Reduktionsmitteln wie z. B. Alkalimetalle (K, Na), in Graphit interkaliertes Kalium ( $\text{KC}_8$ ), Alkalimetallnaphthalenide ( $\text{M}(\text{C}_{10}\text{H}_8)$  M = Na, K) und Decamethylmetallocene ( $\text{M}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ ) ermöglichen diese niedervalenten Hauptgruppenverbindungen die Reduktion in Lösung und damit besser kontrollierbare Bedingungen. Der Elektronentransfer vom Reduktant zum Substrat läuft nicht mehr an der Grenzschicht zwischen Feststoff und Lösung ab, sondern homogen in Lösung. Dies erhöht die Selektivität und verhindert eine „Überreduktion“, die oftmals zu komplexen Produktgemischen führt, welche häufig schwer zu separieren sind. Auch die deutlich ungefährlichere Handhabung dieser Mg(I)-Reduktanten insbesondere im Vergleich zu den an Luft entzündlichen Alkalimetall-basierten Reduktionsmitteln stellt einen erheblichen Vorteil dar.<sup>[5]</sup> Bisher sind allerdings alle Versuche, das genaue Redoxpotential der Mg(I)-Verbindungen zu bestimmen, gescheitert. Abbildung 3 gibt eine grobe Übersicht über die Oxidationspotentiale einiger häufig in der organischen und metallorganischen Synthese eingesetzter Reduktionsmittel.



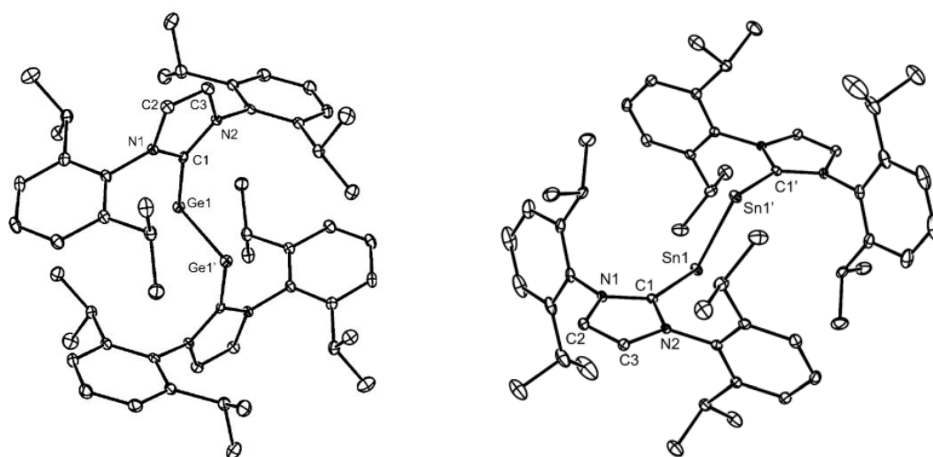
**Abbildung 3: Einordnung der Oxidationspotentiale häufig eingesetzter Reduktionsmittel.<sup>[5]</sup>**

Man kann lediglich sagen, dass die Mg(I)-Verbindungen ein geringeres Reduktionsvermögen aufweisen als Alkalimetalle, da sie durch Elektronenübertragung von diesen dargestellt werden (siehe Abbildung 3). Auf Grundlage der für  $\text{Mg}^{2+/0}$  und  $\text{Mg}^{2+/+}$  Paare bestimmten Redoxpotentiale ( $-2.61\text{ V}$  und  $-2.29\text{ V}$ ) wird davon ausgegangen, dass die von *Jones et al.* entwickelten Mg(I)-Dimere ähnlich starke Redoxaktivität aufweisen. Außerdem wird vermutet, dass sich aus kinetischen Gründen die Reaktivität der Magnesium(I)-Verbindungen mit sinkendem sterischen Anspruch des Liganden erhöht.<sup>[5]</sup> Es gibt bereits einige Beispiele für den erfolgreichen Einsatz der Mg(I)-Systeme als Reduktionsmittel. Besonders die Reduktion von Gruppe 14-Verbindungen führte zu einigen außergewöhnlichen Verbindungen. So konnten *Jones et al.* 2009 durch Reduktion des NHC-stabilisierten  $\text{GeCl}_2$ -Adduktes mit  $^{\text{R}}\text{NacnacMg(I)}$  zu einem Germanium(0)-Dimer umsetzen, welches von zwei NHC-Liganden koordiniert wird (Schema 2).



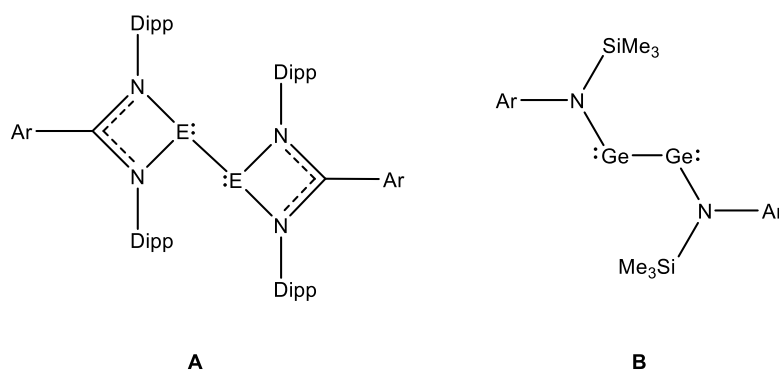
**Schema 2: Synthese der Ge(0)-Verbindung.**

Die analoge Zinnverbindung konnte 2012 auf gleichem Weg hergestellt werden. Abbildung 4 zeigt die beiden Kristallstrukturen der Verbindungen.



**Abbildung 4:** Molekülstrukturen der NHC-stabilisierten Ge(0)- und Sn(0)-Dimere.<sup>[9,10]</sup>

Des Weiteren konnten unter Einsatz von Mg(I)-Verbindungen als Reduktionsmittel einige ligandenstabilisierte Ge(I)- und Sn(I)-Dimere des Typs  $[E_2R_2]$  durch Reduktion von di- oder tetravalenten Halogenidvorläuferverbindungen der Form  $[REX]$  oder  $[REX_3]$  dargestellt werden. So konnten beispielsweise  $[E\{ArC(Ndipp)_2\}Cl_n]$  ( $E = Si, Ge, Sn$ ;  $n = 1,3$ ) zu Verbindung A (Abbildung 5) umgesetzt werden. Außerdem wurde  $[Ge\{NAr(SiMe_3)\}Cl]$  erfolgreich zur Verbindung B (Abbildung 5) umgesetzt, in der die Germaniumatome in der formalen Oxidationsstufe +I vorliegen.<sup>[11]</sup>



**Abbildung 5:** Beispiele von E(I)-Verbindungen, die durch Reduktion mit Mg(I)-Verbindungen hergestellt wurden.<sup>[11]</sup>

Auch in der Gruppe 15 gibt es aktuelle Beispiele für erfolgreiche Reduktionsreaktionen mit Magnesium(I)-Verbindungen. So konnte von *Schulz et al.* durch Reaktion von  $[Cp^*Sb]_4$  mit  $[PrisoMg]_2$  ein tetraanionischer  $Sb_4$ -Cluster (Abbildung 6, rechts) hergestellt werden,<sup>[12]</sup>

während die Reduktionsreaktionen von Distibanen  $[\text{Sb}_2\text{R}_4]$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) mit  $[\text{R}^-\text{NacNacMg}]_2$  unter Sb-C-Bindungsspaltung und Bildung des  $\text{Sb}_8$ -Clusters (Abbildung 6, links) verlaufen.<sup>[13]</sup>

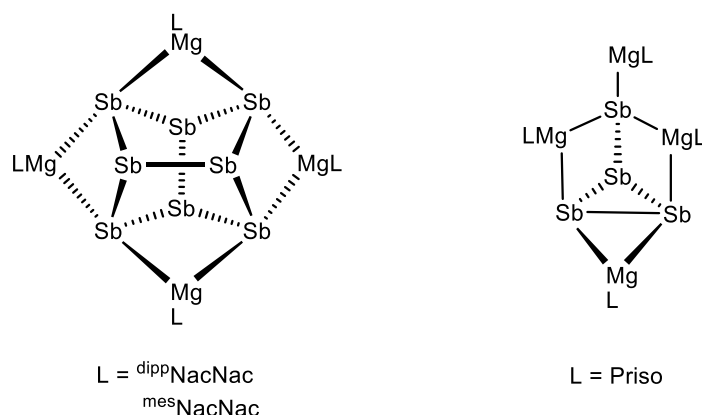
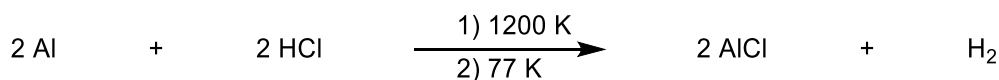


Abbildung 6: Strukturen der tetraanionischen  $\text{Sb}_4$ - sowie  $\text{Sb}_8$ -Cluster.<sup>[12,13]</sup>

### 1.3 Niedervalente Verbindungen von Aluminium, Gallium und Indium und ihr Einsatz als Reduktionsmittel

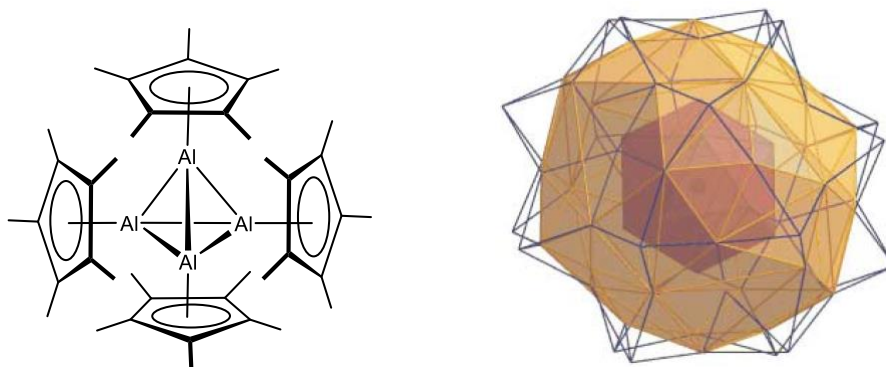
Die erste niedervalente Verbindung des **Aluminiums** mit einer kovalenten Al-Al-Bindung wurde von *Uhl et al.* bereits 1988 dargestellt.<sup>[15]</sup> Durch reduktive Wurtz-Kupplung von  $[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2\text{AlCl}$  unter Verwendung von Kalium als Reduktionsmittel wurde die Al(II)-Verbindung  $[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2\text{Al-Al}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  hergestellt. Der Einsatz sterisch anspruchsvoller Reste verhindert eine Disproportionierungsreaktion, die laut quantenchemischen Rechnungen energetisch bevorzugt ist.<sup>[15]</sup> *Schnöckel et al.* gelang ebenfalls in den 80er Jahren ein wichtiger Durchbruch auf dem Weg zur Darstellung von niedervalenten Verbindungen der Gruppe 13 in der Oxidationsstufe +I. Er präsentierte die Synthese von metastabilem Aluminiummonochlorid in Lösung mittels der von ihm entwickelten Co-Kondensationstechnik. Dabei wird in einer speziell dafür entwickelten Anlage kontinuierlich HCl-Gas bei sehr hohen Temperaturen (1200 K) im Vakuum über elementares Aluminium geleitet. Unter gewissen Bedingungen (Temperatur, Druck) ist AlCl laut Rechnungen im Überschuss gegenüber  $\text{AlCl}_3$ .<sup>[16]</sup> Das so generierte, metastabile Aluminiummonochlorid wird dann durch „Abschrecken“ der AlCl-Lösung bei 77 K stabilisiert, was die thermodynamisch ebenfalls begünstigte Disproportionierung verhindert. Ab einer Temperatur von etwa 180 K entsteht  $\text{AlCl}_3$  und Al.<sup>[16]</sup>





**Schema 3: Darstellung von Aluminiummonochlorid mittels Co-Kondensationsverfahren.**

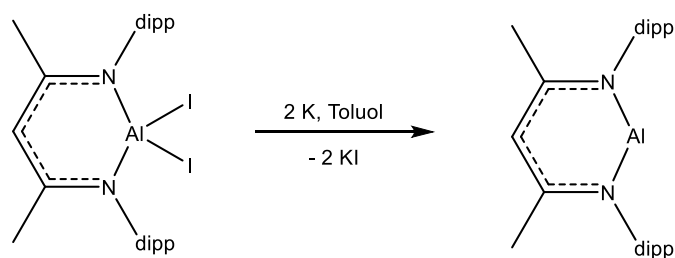
Wird das Aluminiummonochlorid in einer Matrix aus  $\text{Et}_2\text{O}$  (als Donor) und Toluol kondensiert, so ist die Lösung auch bei höheren Temperaturen stabil (bis etwa 223 K). Damit stellt es ein nützliches Ausgangsmaterial zur Synthese anderer Aluminiumsuborganyle dar. So konnte 1991 von *Schnöckel et al.* ausgehend von der metastabilen  $\text{AlCl} \cdot \text{OEt}_2$  Lösung durch Umsetzung mit  $\text{Cp}^*_2\text{Mg}$  das  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  dargestellt werden (Abbildung 7, links).<sup>[17]</sup> Kurze Zeit später wurde von *Roesky et al.* eine deutlich vereinfachte Synthese präsentiert.<sup>[18]</sup> Dabei wird  $[\text{Cp}^*\text{AlCl}_2]$  mit einem geringen Überschuss an Kalium in siedendem Toluol umgesetzt, wobei  $\text{KCl}$  und  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  in recht guter Ausbeute (20 %) entsteht.<sup>[18]</sup>



**Abbildung 7: Struktur des  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  und des  $\text{Al}_{77}$ -Clusters  $[\text{Al}_{77}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_{20}]^{2-}$ .**

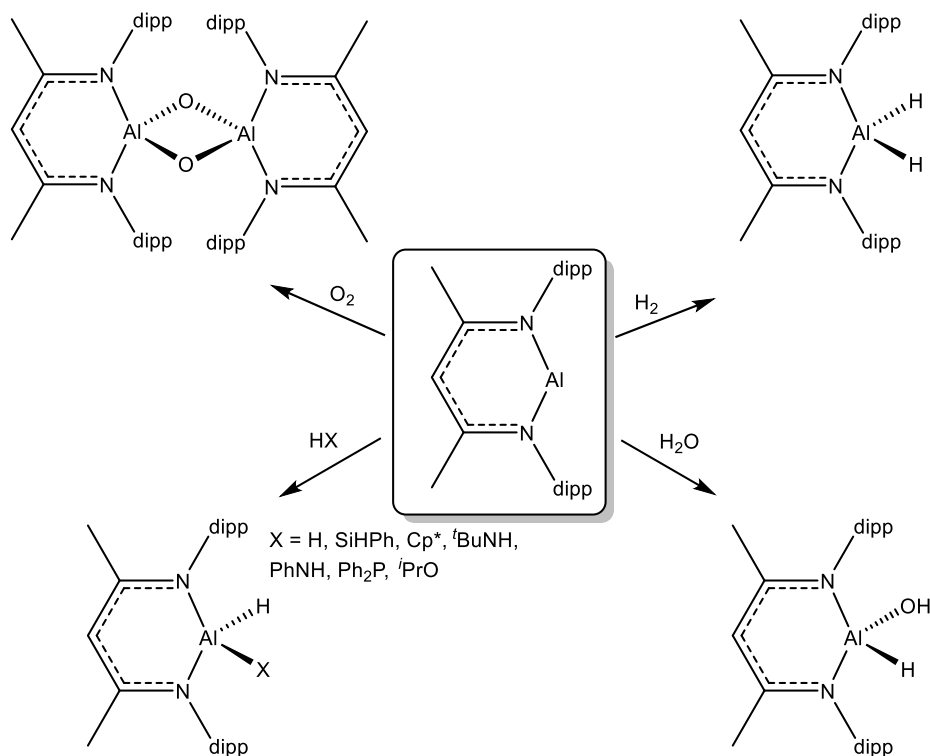
Ausgehend von metastabilen  $\text{Al}(\text{I})$ - und  $\text{Ga}(\text{I})$ -Monohalogenid Lösungen konnten eine Vielzahl metalloider Clusterverbindungen synthetisiert werden, auch Riesenclustermoleküle wie der  $\text{Al}_{77}$ -Cluster  $[\text{Al}_{77}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_{20}]^{2-}$  (Abbildung 7, rechts) und der  $\text{Ga}_{84}$ -Cluster  $[\text{Ga}_{84}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_{20}]^{n-}$  ( $n = 3, 4$ ), in denen formale Oxidationsstufen zwischen +I und 0 realisiert wurden.<sup>[19]</sup>

Das erste Beispiel einer bei Raumtemperatur stabilen, auch im festen Zustand monomeren  $\text{Al}(\text{I})$ -Spezies wurde von *Roesky et al.* 2000 mit  $\text{dippNacNacAl}$  durch Reduktion der entsprechenden Diiodidverbindung hergestellt.<sup>[20]</sup>



**Schema 4: Synthese von <sup>di</sup>ppNacNacAl.<sup>[20]</sup>**

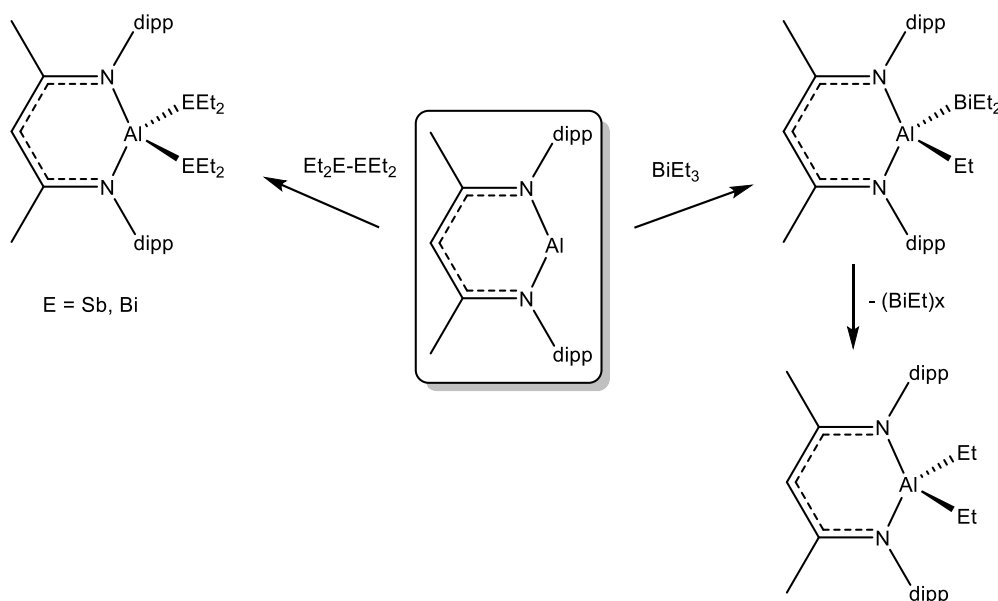
$\text{dippNacNacAl}$  stellt ein vielseitiges Reduktionsmittel dar und wurde sowohl erfolgreich in oxidativen Additionsreaktionen mit Elementen ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{P}_4$ ,  $\text{S}_8$ ) als auch mit einigen Verbindungen mit H-X-Bindungen (z. B.  $\text{X} = \text{SiHPh}$ ,  $\text{Cp}^*$ ,  $\text{'BuNH}$ ,  $\text{PhNH}$ ,  $\text{Ph}_2\text{P}$ ) eingesetzt (Schema 5).<sup>[21]</sup>



**Schema 5: Oxidative Additionsreaktionen von  $\text{dipp}^{\text{Nac}}\text{NacAl}$ .<sup>[21]</sup>**

<sup>dipp</sup>NacNacAl inseriert jedoch nicht nur bereitwillig in H-X- und E-E-Bindungen von Elementen, sondern kann auch mit weiteren E-E-Bindungen in unterschiedlichen Molekülen unter formaler Oxidation des Aluminiumzentrums reagieren. So kommt es beispielsweise bei der Umsetzung von <sup>dipp</sup>NacNacAl mit Et<sub>2</sub>E-EEt<sub>2</sub> (E = Sb, Bi) zur Bildung von <sup>dipp</sup>NacNacAl(EEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> mit einem vierfach koordinierten Aluminiumzentrum mit zwei Al-E-Einfachbindungen (Schema 6).<sup>[22]</sup> In ähnlicher Weise konnte ebenfalls von *Schulz et al.*

gezeigt werden, dass die Al(I)-Verbindung in die Bi-C-Bindung des  $\text{BiEt}_3$  unter Bildung von  $\text{dippNacNacAl(Et)BiEt}_2$  insertiert, welches bei erhöhten Temperaturen unter Abspaltung von  $(\text{BiEt})_x$  zu  $\text{dippNacNacAlEt}_2$  reagiert (Schema 6).<sup>[23]</sup>



Schema 6: Insertionsreaktionen von  $\text{dippNacNacAl}$  in E-E Bindungen.<sup>[22,23]</sup>

Niedervalente Verbindungen des **Galliums** in der Oxidationsstufe +II sind seit Ende der 80er Jahre bekannt.<sup>[15]</sup> Das erste Digallan,  $[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2\text{Ga-Ga}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  wurde 1989 aus dem bereits schon länger bekannten  $\text{Br}_2\text{Ga-GaBr}_2 \cdot 2\text{Dioxan}$  durch Umsetzung mit  $\text{Li}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  isoliert.<sup>[24]</sup> 1992 gelang *Schnöckel et al.* erstmals die Darstellung einer molekularen, metallorganischen Verbindung von einwertigem Gallium in Form von  $[\text{GaCp}^*]$ . Die Synthese gelang durch Umsetzung einer metastabilen Lösung von Gallium(I)chlorid in Toluol/Ether mit  $\text{MgCp}^*_2$  oder alternativ mit  $\text{LiCp}^*$ .<sup>[25]</sup>  $[\text{GaCp}^*]$  liegt in der Gasphase als Monomer vor und bildet in der festen Phase eine hexamere Struktur mit  $\eta^5$ -gebundenen  $\text{Cp}^*$ -Substituenten aus (Abbildung 8).<sup>[25]</sup>

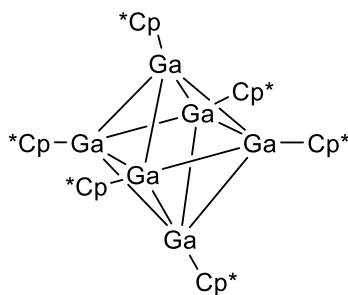
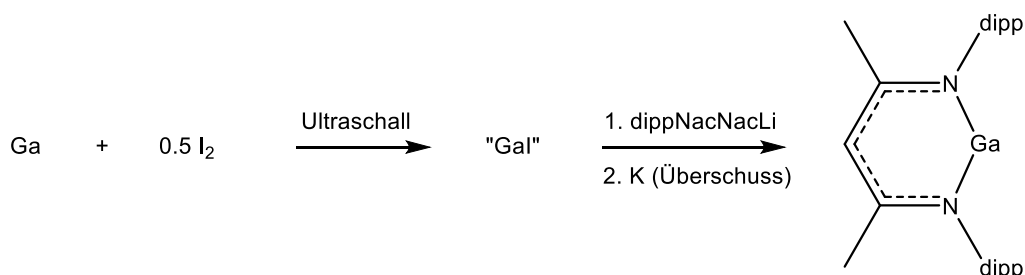


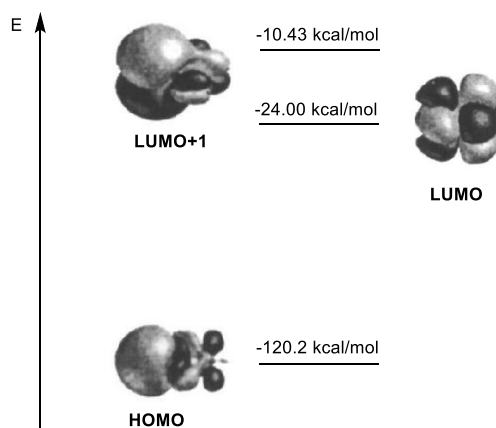
Abbildung 8: Hexamere Struktur des  $[\text{GaCp}^*]_6$ .<sup>[25]</sup>

*Jutzi et al.* entwickelten dann im Jahr 2002 ausgehend von „GaI“, welches mit  $\text{Cp}^*\text{K}$  zur Reaktion gebracht wird, einen deutlich einfacheren Zugang zum  $[\text{GaCp}^*]$ .<sup>[26]</sup> „GaI“ wird aus elementarem Gallium und Iod in Benzol unter Einsatz eines Ultraschallbads gewonnen.<sup>[27]</sup> Es handelt es jedoch dabei nicht um reines Gallium(I)iodid, sondern um ein Gemisch aus verschiedenen Galliumsubiodiden.<sup>[27]</sup> Gallium(I)iodid ist ebenfalls das Edukt für die Synthese des  $\beta$ -Diketiminat-stabilisierten  $\text{dippNacNacGa}$ , welches *Power et al.* durch Reaktion mit  $\text{dippNacNacLi}$  und anschließender Reduktion mit Kalium herstellten.<sup>[28]</sup> Die Reduktion mit Kalium ist notwendig, um die eventuell noch vorliegenden Nebenprodukte ( $\text{dippNacNacGaI}_2$  oder  $\text{dippNacNacGaI}_2$ ) zum gewünschten Produkt umzusetzen. Die Entstehung dieser unerwünschten Nebenprodukte ist auf die bereits erwähnte Zusammensetzung des „GaI“ aus unterschiedlichen Galliumiodiden zurückzuführen.



**Schema 7: Darstellung von  $\text{dippNacNacGa}$ .**<sup>[28]</sup>

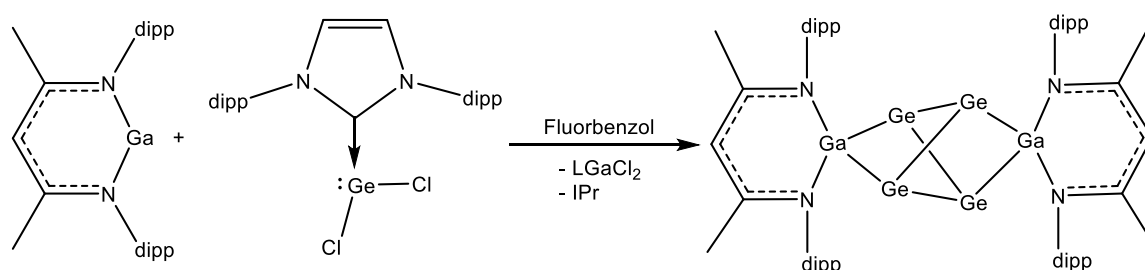
Im Gegensatz zur  $\text{Mg(I)}$ -Verbindung liegt  $\text{dippNacNacGa}$  wie auch  $\text{dippNacNacAl}$  als Monomer vor. Die Bindungssituation wurde mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen für die  $\text{Ga(I)}$ -Spezies genau betrachtet.<sup>[29]</sup> Die ermittelten Ergebnisse stimmen sehr gut mit den experimentell bestimmten Daten überein. Abbildung 9 zeigt die Ergebnisse der Grenzoritalbetrachtung.



**Abbildung 9: Grenzoritalbetrachtung für  $\text{dippNacNacGa}$ .**<sup>[29]</sup>

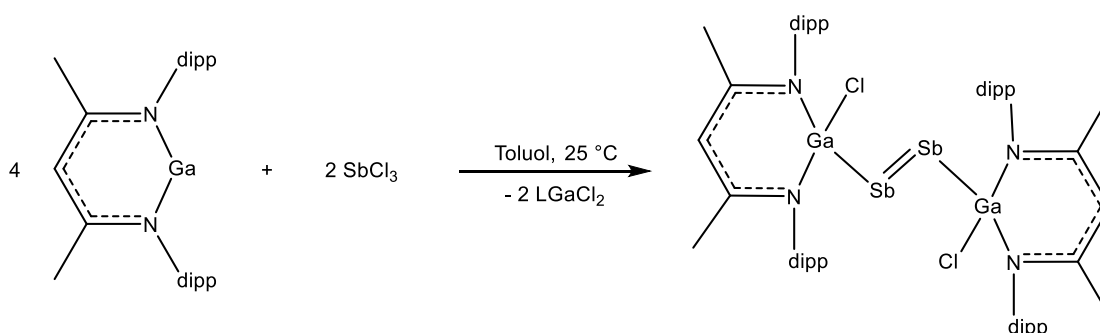
Die Galliumvalenzschale beinhaltet zwei bindende Elektronenpaare, die jeweils eine Bindung zum Stickstoff bilden, ein freies Elektronenpaar sowie ein vakantes  $4p$ -Orbital senkrecht zur Ringeebene, die das Gallium mit dem Liganden bildet.<sup>[29]</sup> Das freie Elektronenpaar entspricht dem HOMO, welches einen hohen  $s$ -Charakter besitzt. Das LUMO entspricht jedoch nicht wie erwartet dem leeren  $p$ -Orbital, sondern dem antibindenden  $\pi^*$ -Orbital der C-N-Bindung. Das vakante  $p$ -Orbital wird als LUMO+1 aufgeführt und ist vom HOMO ca. 110 kcal/mol entfernt. Diese erhebliche Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO+1 führt dazu, dass  $\text{dippNacNacGa}$  als guter  $\sigma$ -Donor, aber schlechter  $\pi$ -Akzeptor fungiert. Im Falle des  $\text{dippNacNacAl}$  beträgt die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO+1 12 kcal/mol weniger als bei dem Galliumanalogon. Ein Grund hierfür ist die höhere Energie des freien Elektronenpaares des Aluminiums.<sup>[29]</sup>

Für das  $\text{dippNacNacGa}$  gibt es im Vergleich zur analogen Al(I)-Verbindung deutlich weniger Beispiele für den Einsatz als Reduktionsmittel. Durch Umsetzungen von Hauptgruppenmetallverbindungen mit  $\text{dippNacNacGa}$  konnten jedoch neuartige Moleküle generiert werden. 2008 präsentierten *R. A. Fischer et al.* die Darstellung der beiden metalloiden Zinncluster  $[\text{Sn}_7\{\text{dippNacNac}(\text{Cl})\text{Ga}\}_2]$  und  $[\text{Sn}_{17}\{\text{dippNacNac}(\text{Cl})\text{Ga}\}_4]$  durch Reduktion von  $\text{SnCl}_2$  mit  $\text{dippNacNacGa}$ .<sup>[30]</sup> Ebenfalls *R. A. Fischer et al.* gelang dann fünf Jahre später die Isolierung von  $\text{Ge}_4(\text{dippNacNacGa})_2$  durch Reaktion des Carben-stabilisierten  $\text{IPr}\cdot\text{GeCl}_2$  ( $\text{IPr} = 1,3\text{-Bis}(2,6\text{-di-iso-propylphenyl})\text{-}1,3\text{-dihydro-}2H\text{-imidazol-}2\text{-yliden}$ ) mit einem Überschuss an  $\text{dippNacNacGa}$  (Schema 8).<sup>[31]</sup>



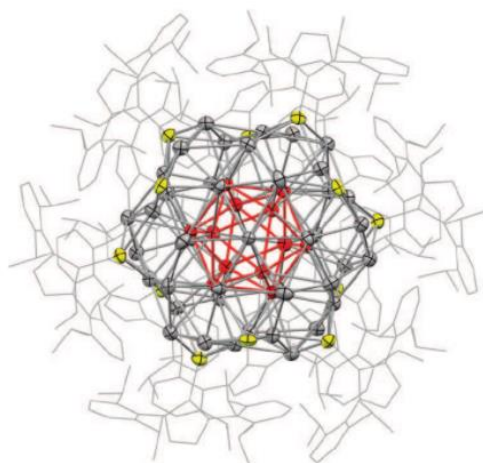
**Schema 8:** Synthese des  $\text{Ge}_4(\text{dippNacNacGa})_2$ .<sup>[31]</sup>

*Schulz et al.* konnten zeigen, dass auch Verbindungen mit Gruppe 15-Elementen als Zentralatom durch die Ga(I)-Verbindung reduziert werden können. So wurde  $\text{SbCl}_3$ , wie in Schema 9 dargestellt, zu dem Distiben  $[\text{dippNacNacGa}(\text{Cl})]_2\text{Sb}_2$  umgesetzt. Analog dazu kann eine Antimon-Stickstoff-Bindung aktiviert werden, was die Reaktion des Antimontrisamids  $\text{Sb}(\text{NMeEt})_3$  zum Distiben  $[\text{dippNacNacGa}(\text{NMeEt})]_2\text{Sb}_2$  zeigt.<sup>[32]</sup>



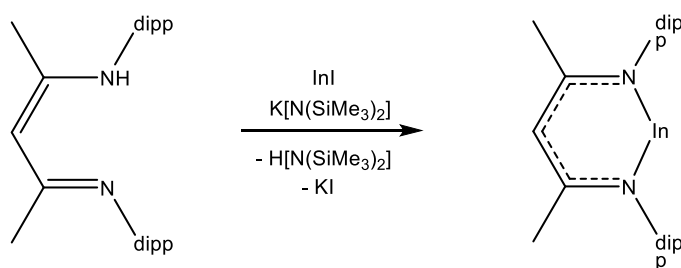
**Schema 9:** Darstellung von  $[\text{dippNacNacGa}(\text{Cl})]_2\text{Sb}_2$ .<sup>[32]</sup>

Niedervalente Verbindungen von **Indium** sind ebenfalls seit langer Zeit bekannt. So konnten *E. O. Fischer et al.* bereits 1957 zeigen, dass Indium mit dem Cyclopentadienylrest Cp nicht nur Verbindungen in der Oxidationsstufe +III ( $\sigma$ -Organyle) bildet, sondern ebenfalls in der Oxidationsstufe +I als  $\pi$ -Komplex vorliegt.<sup>[15]</sup> Die Darstellung von CpIn erfolgt entweder durch Thermolyse von  $\text{Cp}_3\text{In}$  unter Eliminierung von  $\text{Cp}_2$  (150 °C, 1 mbar) oder durch direkte Reaktion von InCl mit LiCp. CpIn ist eine der wenigen leicht zugänglichen Verbindungen von In(I) und eignet sich daher zur Darstellung anderer In(I)-Verbindungen. Es liegt in der Lösung monomer vor, bildet jedoch im Kristall  $\text{In}_6$ -Oktaeder.<sup>[15]</sup> *Uhl et al.* konnten 1989  $[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2\text{In-In}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  aus dem entsprechenden Halogenid  $\text{In}_2\text{Br}_4 \cdot 2 \text{ TMEDA}$  durch Reaktion mit  $\text{Li}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  herstellen und damit die erste niedervalente Organometallverbindung des Indiums in der formalen Oxidationsstufe +II isolieren.<sup>[15]</sup> Die erste auch im Kristall monomere Indium(I)-Verbindung wurde von *Power et al.* unter Einsatz des sterisch sehr anspruchsvollen trip-Terphenyl-Liganden  $\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(trip)}_2$  (trip = 2,4,6-Tri(*iso*-propyl)-phenyl) stabilisiert. Mittlerweile sind sogar metalloide Cluster mit bis zu 68 Indiumatomen zugänglich, wie *Aldridge et al.* 2017 zeigen konnten.<sup>[33]</sup> Die Reduktion des Bis(boryl)-Indium(III)chlorids ( $\text{In}[\text{B}(\text{NdippCH})_2]_2\text{Cl}$ ) mit Kalium führt zu dem in Abbildung 10 dargestellten anionischen  $[\text{In}_{68}\{\text{B}(\text{NdippCH})_2\}_{12}]^-$ -Cluster.



**Abbildung 10:** Molekülstruktur von  $[\text{In}_{68}\{\text{B}(\text{NdippCH})_2\}_{12}]^-$ .<sup>[33]</sup>

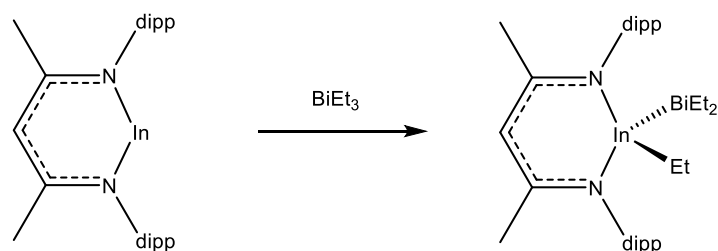
2004 wurde von *Hill et al.* die Synthese des carbenanalogen  $\text{dippNacNacIn}$  beschrieben<sup>[34]</sup>. Die Darstellung erfolgt über eine „one pot“-Reaktion aus  $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ ,  $\text{InI}$  und  $\text{dippNacNacH}$  (Schema 10).



**Schema 10:** Synthese von  $\text{dippNacNacIn}$ .<sup>[34]</sup>

$\text{dippNacNacIn}$  liegt monomer vor und theoretische Berechnungen ergeben ein ähnliches Bild wie bereits für  $\text{dippNacNacGa}$  beschrieben.<sup>[35]</sup> Das freie Elektronenpaar des  $\text{In(I)}$ -Derivats ist im HOMO lokalisiert. Das LUMO entspricht dem antibindenden  $\pi^*$ -Orbital der C-N-Bindung und das vakante  $p$ -Orbital dem LUMO+1. Außerdem wurde eine Energiedifferenz von etwa 99 kcal/mol zwischen HOMO und LUMO+1 ermittelt. Die Ergebnisse lassen darauf schließen, dass die Stabilität und chemischen Eigenschaften von  $\text{dippNacNacIn}$  und  $\text{dippNacNacGa}$  viele Ähnlichkeiten aufweisen sollten.<sup>[35]</sup>

Für den Einsatz von  $\text{dippNacNacIn}$  als Reduktionsmittel gibt es jedoch bisher nur wenige Beispiele. So konnten *Schulz et al.* analog zur Umsetzung mit  $\text{dippNacNacAl}$  zeigen, dass auch das  $\text{dippNacNacIn}$  in die Bi-C-Bindung von  $\text{BiEt}_3$  inseriert.<sup>[23]</sup>



Schema 11: Bi-C-Bindungsaktivierung durch  $\text{dippNacNacIn}$ .<sup>[23]</sup>

## 1.4 Niedervalente Verbindungen von Zinn und Germanium

Stannylene ( $\text{R}_2\text{Sn}$ ) und Germylene ( $\text{R}_2\text{Ge}$ ) sind Organozinn- und -germaniumverbindungen mit einer Koordinations- und Oxidationszahl zwei und stellen somit subvalente Verbindungen der Gruppe 14 dar.<sup>[15]</sup> Sind die Substituenten R nur Alkyl- oder Arylreste, so sind die Verbindungen nicht stabil und treten, wie Carbene und Silylene, nur als reaktive Zwischenstufen auf. Sie können dann nur mittels Abfangreaktionen nachgewiesen werden.<sup>[15]</sup> Sperrige Substituenten verhindern jedoch die Disproportionierung und ermöglichen die Isolierung solcher Moleküle. Die am längsten bekannten Ge(II)- und Sn(II)-Organyle sind das Germanocen, 1973 von *Curtis et al.* aus den Ge(II)-Halogeniden durch Umsetzung mit  $\text{Cp}^*\text{Ti}$  und  $\text{Cp}^*\text{Li}$  gewonnen<sup>[15]</sup>, und das Stannocen, welches 1956 von *E. O. Fischer et al.* durch Umsetzung von  $\text{SnCl}_2$  mit  $\text{NaCp}^*$  hergestellt wurde<sup>[15]</sup>. Durch den Einsatz der  $\eta^5$ -gebundenen Cyclopentadienyl-Liganden werden die Metallzentren abgeschirmt und eine Disproportionierung verhindert. Von *Lappert et al.* wurde 1976 das erste in Lösung monomer vorliegende Stannylene durch Einsatz des sterisch sehr anspruchsvollen Bis(trimethylsilyl)methyl-Liganden synthetisiert.<sup>[15]</sup> Auf gleiche Weise wurde das entsprechende Germylen 1984 ebenfalls von *Lappert et al.* dargestellt<sup>[1]</sup> (Abbildung 11).

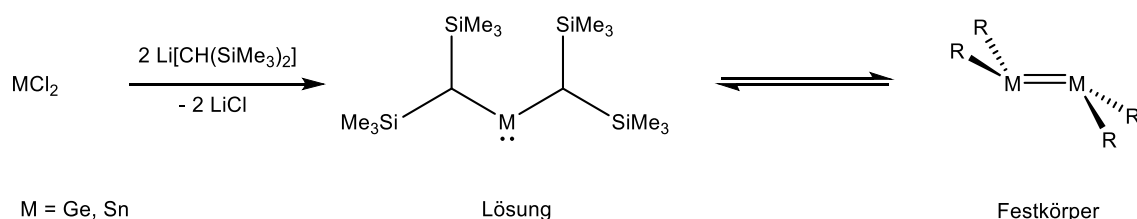
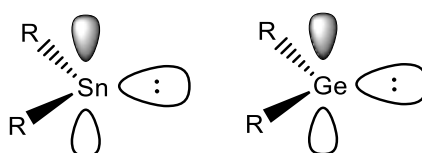


Abbildung 11: Darstellung des ersten monomeren Stannylens/Germylens.<sup>[1]</sup>

Bei diesen Verbindungen kommt es im Festkörper zur Dimerisierung und Ausbildung einer Sn-Sn- und Ge-Ge-Doppelbindung. Diese schwereren Homologen der Alkene liegen in einer *trans*-gefalteten Konformation vor. Dieser Strukturunterschied zu Alkenen, die planar



vorliegen, lässt sich elektronisch begründen. Grundlage hierfür ist das sogenannte Carter-Goddard-Malrieu-Trinquier (CGMT)-Modell, dass die Geometrie von Doppelbindungen mit den Energieunterschieden zwischen Singulett- und Triplettzuständen korreliert.<sup>[36]</sup> Die schwereren Vertreter der Gruppe 14 liegen aufgrund der bereits erläuterten Absenkung der Energie der Elektronen in den *s*- und *p*-Orbitalen mit zunehmender Ordnungszahl bevorzugt im Singulettzustand vor. Die *s*-Orbitale sind näher am Kern und erfahren daher eine deutlichere energetische Stabilisierung. Dies führt zu einer Hybridisierungsunwilligkeit des Zentralatoms, da die *s*- und *p*-Orbitalenergiedifferenzen zu hoch werden und die Überlappungsintegrale der *s*- und *p*-Orbitale mit zunehmender Kernladungszahl abnehmen. Dies unterscheidet die Stannylene von den Carbenen, die je nach vorliegenden Verhältnissen sowohl im Singulett- als auch im Triplettzustand vorliegen können. Die elektronische Situation von Singulett-Stannylene und Singulett-Germylene ist in Abbildung 12 dargestellt.

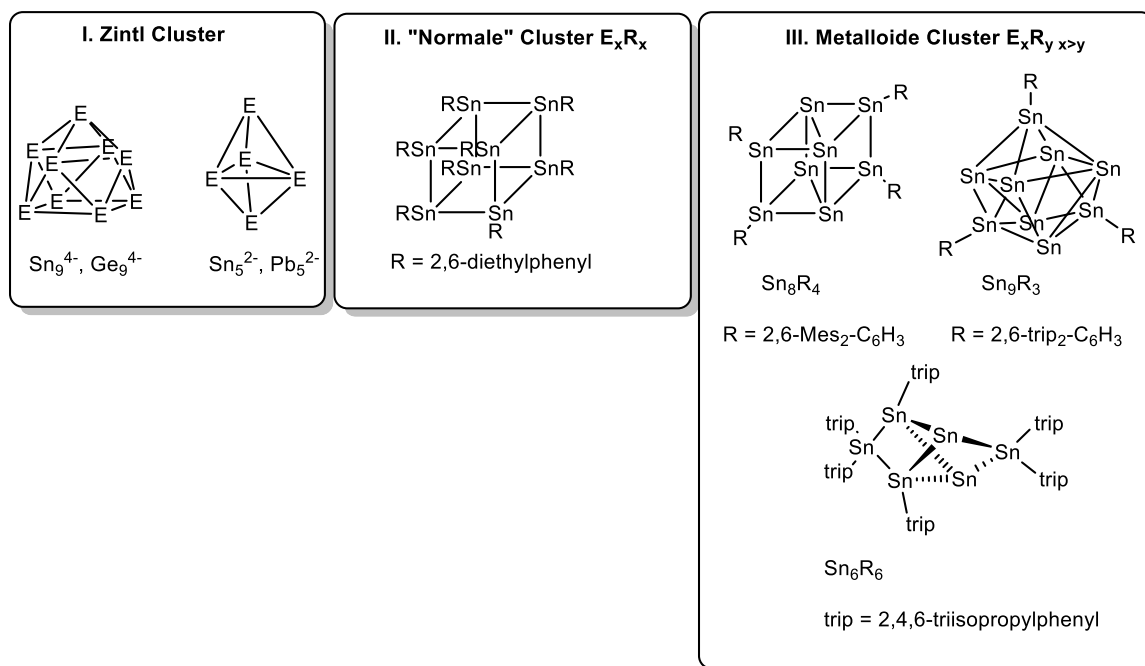


**Abbildung 12: Germylen und Stannylene im Singulett Zustand.**

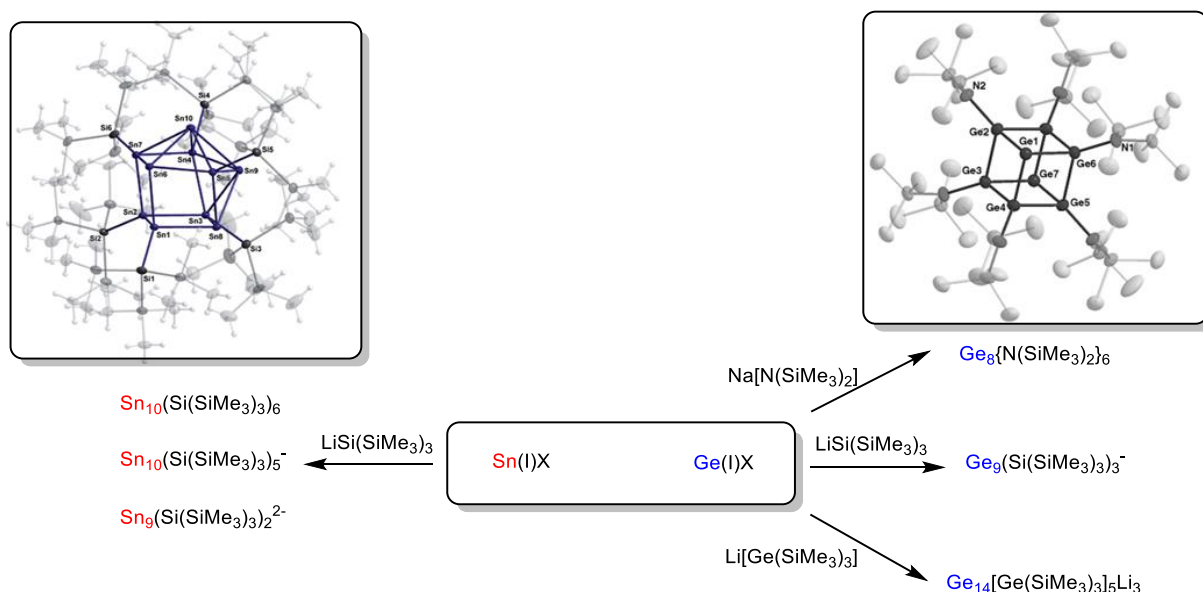
Es liegt ein freies Elektronenpaar am Zentralatom vor, das erhöhten *s*-Orbitalcharakter besitzt, und ein unbesetztes *p*-Orbital. Diese elektronischen Verhältnisse bestimmen die Reaktivität und die Struktur der Stannylene und Germylene. Wie bereits dargestellt gibt es auch Beispiele von subvalenten Zinn- und Germaniumspezies, bei denen das Zentralatom eine formale Oxidationsstufe kleiner als +II hat. Solche reduzierten Verbindungen neigen zur Clusterbildung. Hierauf wird im folgenden Kapitel eingegangen.

## 1.5 (Metalloide) Cluster von schweren Gruppe 14-Elementen

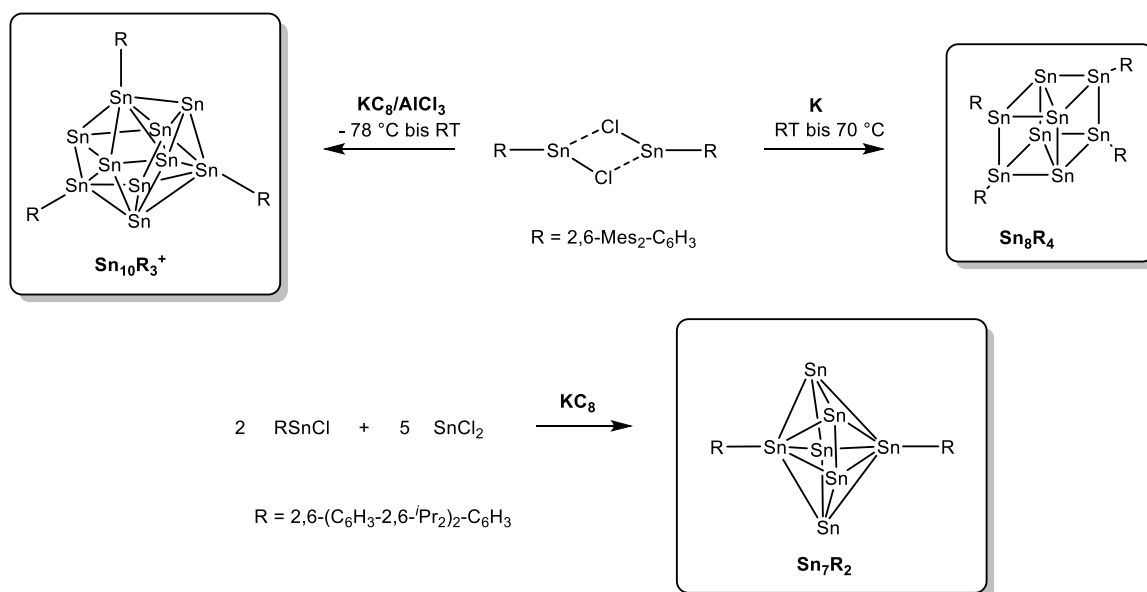
Metallcluster im Allgemeinen werden bereits seit vielen Jahrzehnten eingehend erforscht, da die Natur von Metall-Metall-Bindungen einerseits in der Chemie von fundamentalem Interesse ist, andererseits jedoch auch aufgrund der vielversprechenden technischen Anwendung von Metallclustern im Nanometerbereich.<sup>[37,38]</sup> Insbesondere Übergangsmetalle eignen sich für die Synthese von Clustern aufgrund der  $(n+1)s$ ,  $(n+1)p$  und  $nd$  Orbitale. In neuerer Zeit genießen jedoch auch Metallcluster von Hauptgruppenelementen immer größere Aufmerksamkeit, was zur Folge hat, dass deren Anzahl in den letzten Jahren stetig angestiegen ist.<sup>[39]</sup> Die Entwicklung der bereits erwähnten Co-Kondensationstechnik durch *Schnöckel et al.* eröffnete einen Zugang zu einer Vielzahl von überraschenden Hauptgruppenmetallclustern einschließlich der sogenannten metalloiden Cluster. Die Bezeichnung beschränkte sich zunächst auf die Gruppe 13-Elemente Aluminium und Gallium und beschreibt Clusterverbindungen, bei denen einige Metallzentren durch Liganden stabilisiert werden, jedoch auch „nackte“ Metallatomen auftreten (welche formal eine Oxidationsstufe von 0 aufweisen). Die Anzahl der Metall-Metall-Kontakte übersteigt die der Metall-Ligand-Kontakte in solchen metalloiden Verbindungen.<sup>[16]</sup> Auch wenn die Topologie der Metallatome in reinen Metallen sich von den vorliegenden Verhältnissen in metalloiden Clustern unterscheidet, so können diese als Intermediate auf dem Weg von einfachen molekularen Verbindungen zu elementaren Metallen angesehen werden und bieten damit einen interessanten Einblick in die Metallbildung.<sup>[40,41]</sup> Die überwiegende Mehrheit von Clusterverbindungen der schweren Gruppe 14-Elemente fallen in drei Kategorien: ligandenfreie Zintl-Anionen  $[E_x]^{y-}$  ( $y = 2, 3, 4$ , **I**)<sup>[42,43,44,45]</sup>, von denen besonders  $E_5^{2-}$  oder  $E_9^{n-}$  ( $n = 2, 3, 4$ ) hervorzuheben sind, ligandenstabilisierte neutrale Cluster (**II**)<sup>[46]</sup> und metalloide Cluster der allgemeinen Formel  $E_xR_y$  ( $x > y$ , **III**).<sup>[47,48,49]</sup> Zudem wurden Zintl-artige Anionen wie  $E_9^{4-}$ -Ionen exo-funktionalisiert mit Alkylgruppen oder anderen Metallen, z. B. in den Verbindungen  $[RGe_9]^{3-}$ ,  $[R_2Ge_9]^{2-}$ ,  $[RGe_9Ge_9R]^{4-}$  und  $[RSn_9]^{3-}$ , die eine Art Bindeglied zwischen "metalloiden" Clustern und traditionellen Zintl-Ionen darstellen.<sup>[50,51,52,53]</sup> Abbildung 13 zeigt ausgewählte Beispiele aus jeder Kategorie.


 Abbildung 13: Verschiedene Typen von Gruppe 14-Clustern.<sup>[42-53]</sup>

Metalloide Cluster der Gruppe 14 wurden in den letzten Jahren intensiv erforscht, jedoch beschränkt sich deren Synthese immer noch auf einige wenige Methoden. Ein Zugang ist die bereits beschriebene Co-Kondensationstechnik, die von *Schnepf et al.* weiterentwickelt und auf Gruppe 14-Elemente erweitert wurde. Dabei wird eine Lösung von metastabilen (ab – 78 °C kommt es zur Disproportionierung) Metall(I)halogeniden synthetisiert, die dann mit Salzen von sterisch anspruchsvollen und damit abschirmenden (kinetisch stabilisierenden) Liganden zu verschiedenen metalloiden Clusterverbindungen umgesetzt werden können, von denen in Schema 12 eine Auswahl gezeigt ist.<sup>[54-61]</sup>

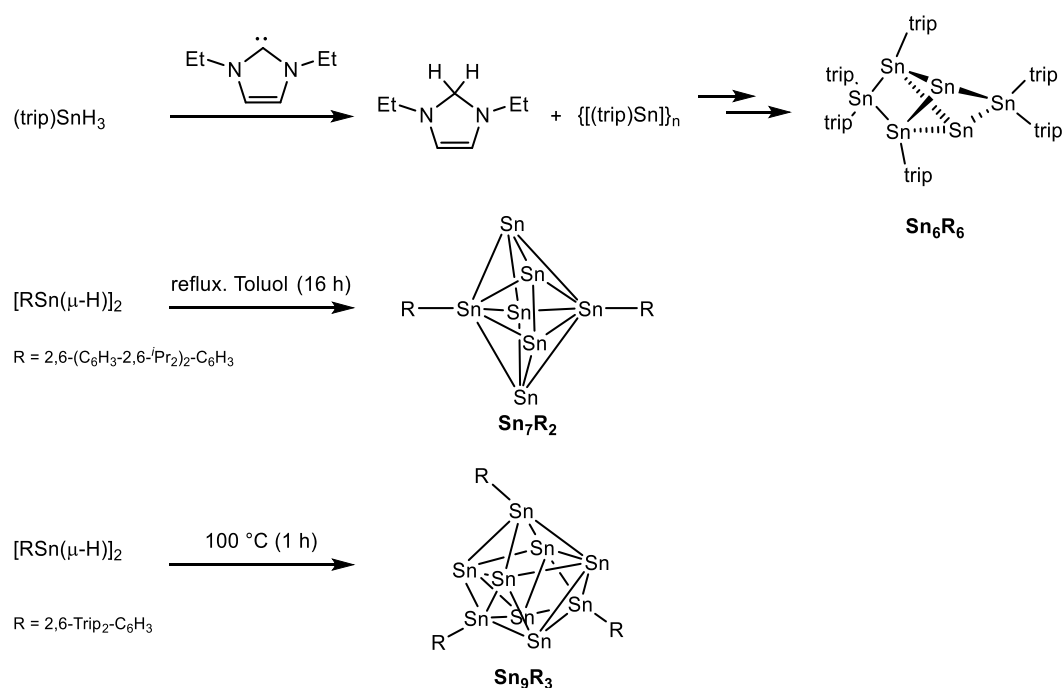

 Schema 12: Umsetzung der Sn(I)- und Ge(I)-Lösungen.<sup>[54-61]</sup>

Nachteil dieser Methode ist, dass sie sehr aufwendig und präparativ anspruchsvoll ist. Es wird eine spezielle Apparatur benötigt, die diese extremen Bedingungen (Temperaturen von über 1000 °C und Druck unterhalb von  $10^{-5}$  mbar) ermöglicht. Außerdem sind die Ausbeuten in den meisten Fällen gering und es können nur wenige Aussagen über Bildungsmechanismen sowie Nebenprodukte gemacht werden. Die Analytik beschränkt sich weitestgehend auf die Auswertung der Kristallstrukturen nach Umsetzungen der erhaltenen Lösungen mit stabilisierenden Liganden. Eine alternative Methode zur Herstellung derartiger metalloider Clusterverbindungen besteht in der reduktiven Kupplung von  $\text{RSnCl}$  oder  $\text{RSnCl}_3$  mit starken Reduktionsmitteln wie Alkalimetalle,  $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$ ,  $\text{K}_8\text{C}$  oder  $\text{Li}[\text{BHfBu}_3]$ .<sup>[30,62]</sup> So konnte von *Power et al.* 2001 durch Umsetzung des Arylzinnhalogenids  $[\{\text{Sn}(\mu\text{-Cl})(2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}_2]$  mit einem Überschuss an Kalium der Zinncluster  $[\text{Sn}_8(2,6\text{-mes}_2\text{C}_6\text{H}_3)_4]$  isoliert werden (Schema 13).<sup>[47]</sup> Im selben Arbeitskreis konnte vier Jahre später gezeigt werden, dass die reduktive Kupplung des  $[\{\text{Sn}(\mu\text{-Cl})(2,6\text{-mes}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}_2]$  mit  $\text{KC}_8$  in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  zu dem kationischen  $[\text{Sn}_{10}(2,6\text{-mes}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3]^+$  führt (Schema 13).<sup>[48]</sup> Als weiteres Beispiel dient die Synthese des 2007 von *Power et al.* präsentierten  $[\text{Sn}_7\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-(C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}^i\text{Pr}_2)_2\}_2]$  Clusters, der ebenfalls durch reduktive Kupplung mit einem Überschuss an  $\text{KC}_8$  dargestellt werden konnte, jedoch in diesem Fall aus einem Gemisch aus  $\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-trip}_2\text{SnCl}$  und  $\text{SnCl}_2$  (Schema 13).<sup>[63]</sup>



**Schema 13: Beispiele für metalloide Cluster-Synthesen über reduktive Kupplungen.**<sup>[47,48,63]</sup>

Diese Reaktionen sind jedoch oft schwer zu kontrollieren, laufen aufgrund der Unlöslichkeit der Alkalimetalle in organischen Solventien heterogen ab und liefern oft nur sehr geringe Ausbeuten. Es gibt auch Beispiele von Synthesen, bei denen Zinnhydride als Vorläuferverbindungen dienen. So wurde von *Wesemann et al.* durch Wasserstoffabstraktion von dem Trihydrid  $\text{tripSnH}_3$  durch Umsetzung mit einem *N*-heterozyklischen Carben der  $[\text{trip}_6\text{Sn}_6]$  Cluster hergestellt (Schema 14).<sup>[49]</sup> Außerdem gibt es zwei Beispiele, bei denen durch Thermolyse von Zinnhydridverbindungen der Zugang zu metalloiden Clustern ermöglicht wurde. Beispielsweise wurde  $([\text{Sn}(\mu\text{-H})(2,6\text{-mes}_2\text{C}_6\text{H}_3)]_2)$  zu  $[\text{Sn}_7\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2\text{)}_2\}_2]$ <sup>[63]</sup> und  $[\text{Sn}\{2,6\text{-(}\mu\text{-H)}(2,4,6\text{-}^i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H})_2\text{C}_6\text{H}_3\}]$  zu  $[\text{Sn}_9\{2,6\text{-(2,4,6-}^i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H})_2\text{C}_6\text{H}_3\}_3]$ <sup>[48]</sup> umgesetzt (Schema 14).



**Schema 14: Metalloide Cluster-Synthesen über Zinnhydride.**<sup>[48,49,63]</sup>

Dass die Reduktion von Gruppe 14-Verbindungen mit Hilfe Gruppe 13-Reagenzien in der Oxidationsstufe +I in höheren Ausbeuten und deutlich kontrollierter funktioniert und zur Bildung von mitunter großen Zinnclusterstrukturen führt, wurde 2008 von *R. A. Fischer et al.* exemplarisch gezeigt.<sup>[30]</sup> Durch Reaktion von  $\text{SnCl}_2$  mit  $^{\text{dipp}}\text{NacNacGa}$  konnte eine Verbindung mit 17 Zinnatomen dargestellt werden  $[\text{Sn}_{17}\{\text{Ga}(\text{Cl})\text{L}\}_4]$  ( $\text{L} = ^{\text{dipp}}\text{NacNac}$ ), die durch die Koordination der elektrophilen Galliumliganden stabilisiert ist. Auch in diesem Fall läuft die Synthese nicht ohne Nebenprodukte ab und der genaue Bildungsmechanismus wurde nicht weiter aufgeklärt. Die Synthese zeigt jedoch die essentielle Bedeutung des verwendeten Reduktionsmittels, das einerseits stark genug sein muss, um die Reduktion unter Spaltung der Sn-Cl-Bindung zu erlauben, andererseits jedoch die Reaktion nicht bis zum elementaren Metall verlaufen soll. Den bisher größten metalloiden Cluster der Gruppe 14 präsentierten *Schnepf et al.* 2016 mit  $\text{Ge}_{18}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_6$  (Abbildung 14).<sup>[64]</sup> Dieser wird durch Oxidation des anionischen Ausgangsmaterials  $[\text{Ge}_9(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)_3]^-$  mit einem Fe(II)-Salz dargestellt. Auch hier sind die Ausbeuten mit ca. 5 % sehr gering.

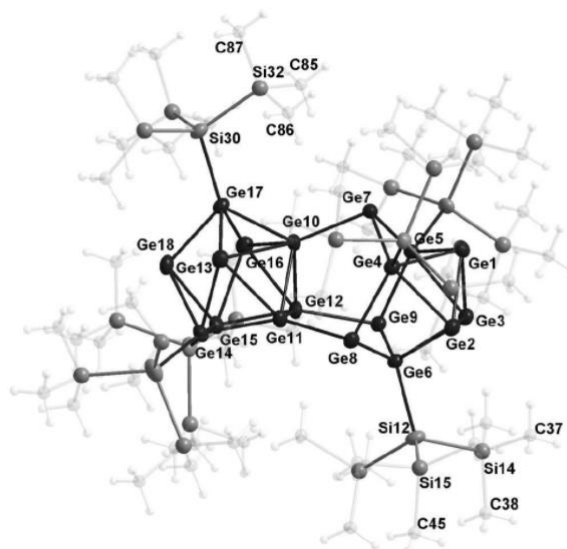


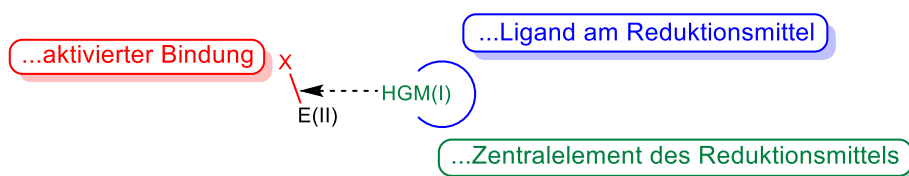
Abbildung 14: Molekülstruktur von  $\text{Ge}_{18}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_6$ .<sup>[64]</sup>

## 2 Zielsetzung

Motivation dieser Arbeit ist eine gezielte und damit systematische Untersuchung der Reduktionspotentiale von verschiedenen niedervalenten Hauptgruppenverbindungen der Gruppe 2 (Magnesium) sowie 13 (Aluminium, Gallium, Indium). Diese sollen hinsichtlich einer Aktivierung von E-X-Bindungen (X = Halogenid; Amid; Alkyl/Aryl; Silyl) der schweren Gruppe 14-Elemente E (Germanium, Zinn) untersucht werden. Insbesondere die Erweiterung des Spektrums an Bindungen, die aktiviert werden können, steht hier im Mittelpunkt. Bisher existieren in der Literatur lediglich vereinzelte Beispiele von Umsetzungen mit den hier eingesetzten niedervalenten Hauptgruppenreduktionsmitteln, in denen E-Cl Bindungen selektiv gespalten werden. Auf diese Weise soll das Repertoire geeigneter Gruppe 14-Vorläuferverbindungen in der Oxidationsstufe +II erweitert werden, die sich zur Ausbildung von noch weiter reduzierten Zinn- und Germaniumstrukturen eignen.

Von besonderem Interesse war ferner, die Reaktivitäten sowie Reaktionsverläufe zu vergleichen und somit eine systematische Einordnung der Aktivität der eingesetzten Reduktionsmittel zu erreichen. Es liegen nur empirische Daten vor, die auf Grundlage von einzelnen Reaktionen aufgestellt wurden, jedoch keinen ganzheitlichen systematischen Ansatz. Dabei sollen verschiedene Faktoren in den Fokus gestellt werden, die Einfluss haben auf die Fähigkeit der Verbindungen zur Reduktion: die Art der E-X-Bindung, welche aktiviert werden soll, sowie Zentralelement E und Ligand R des Reduktionsmittels.

Variation von...



**Schema 15: Übersicht der untersuchten Faktoren, (HGM: Hauptgruppenmetall).**

Weiterer zentraler Punkt ist das Auffinden eines generellen und effektiven Zugangs zur Darstellung niedervalenter Verbindungen der schweren Homologen der Gruppe 14 in der Oxidationsstufe +I oder niedriger durch kontrollierte Reduktionsreaktionen in Lösung. Dabei sollen weitere Erkenntnisse über mögliche Reaktionsmechanismen gewonnen werden, vor allem unter Einsatz der NMR-Analytik, die der Bildung solcher subvalenter Gruppe 14-(Cluster)Verbindungen zugrunde liegen.



### 3 Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Aktivierung von Ge/Sn-Stickstoff-Bindungen

Es sind bisher keine Fälle bekannt, in denen eine Germanium-Stickstoff- oder Zinn-Stickstoff-Bindung durch niedervalente Hauptgruppenmetallverbindungen aus Gruppe 2 und 13 in der formalen Oxidationsstufe +I aktiviert werden konnte. Um einen ersten Vergleich der Reduktionsfähigkeit von Gruppe 2-Reduktionsmitteln mit denen aus Gruppe 13 abzuschätzen, soll zunächst  $(\text{LMg})_2$  als formales Ein-Elektronen-Reduktionsmittel mit  $\text{LGa}$  und  $\text{LAl}$  als potentielle Zwei-Elektronen-Reduktionsmittel ( $\text{L} = \text{dippNacNac}$ ) mit verschiedenen Zinn- und Germaniumamiden zur Reaktion gebracht werden. Es existiert lediglich eine Reaktion in der Literatur, in der diese Reduktionsmittel unter dem Gesichtspunkt der Aktivierung einer E-X-Bindung ( $\text{E} = \text{Ge/Sn}$ ) direkt miteinander verglichen werden. Dies wurde jedoch nur in Bezug auf eine Element-Halogenid Bindung untersucht. Die Reduktion des Carben-stabilisierten Germaniumdichlorids führt, wie bereits in Kapitel 1 beschrieben, mit  $(\text{dippNacNacMg})_2$  zur Bildung eines Carben-stabilisierten Digermaniums in der Oxidationsstufe  $0^{[9]}$ , während bei der Umsetzung mit  $\text{dippNacNacGa}$  ein  $\text{Ge}_4$ -Cluster mit zwei  $\text{dippNacNacGa}$ -Molekülen als Donor entsteht  $^{[31]}$  (Abbildung 15).

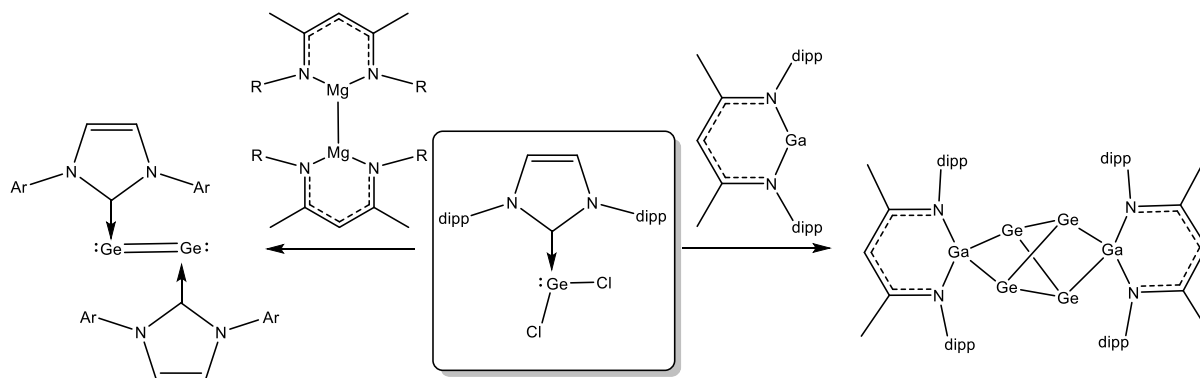
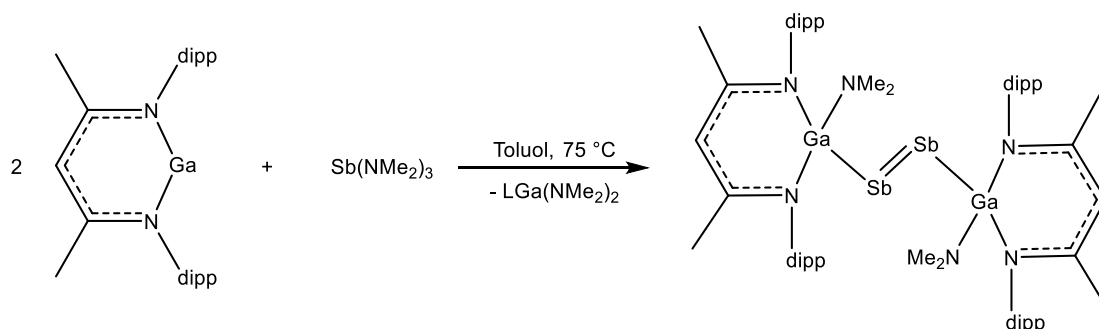


Abbildung 15: Reaktion des  $\text{IPr-GeCl}_2$  mit  $(\text{LMg})_2^{[9]}$  bzw.  $\text{LGa}^{[31]}$ .

Hier kommt es unabhängig vom eingesetzten Reduktionsmittel zur Spaltung beider Ge-Cl-Bindungen und zur Bildung von weiter reduzierten Germaniumspezies.

Es gibt jedoch Vorarbeiten zur Aktivierung von Element-Stickstoff-Bindungen aus Gruppe 15 mit den in dieser Arbeit eingesetzten niedervalenten Hauptgruppenreduktionsmitteln. So konnten *Schulz et al.* zeigen, dass  $\text{LGa}$  ( $\text{L} = \text{dippNacNac}$ ) mit  $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$  unter Insertion in die

Sb-N-Bindung und der Eliminierung von  $\text{LGa}(\text{NMe}_2)_2$  gefolgt von der Bildung eines Ga-substituierten Distibens  $\text{L}(\text{Me}_2\text{N})\text{GaSb}=\text{SbGa}-(\text{NMe}_2)\text{L}$  reagiert.<sup>[65]</sup>



**Schema 16:** Aktivierung einer E-N-Bindung (E = Sb) mit  $\text{dippNacNacGa}$ .<sup>[65]</sup>

Nun soll untersucht werden, ob sich dieses Reaktionsschema auch auf Element-Stickstoff-Bindungen mit Elementen der Gruppe 14 erweitern lässt. Des Weiteren soll überprüft werden, inwiefern sich die Art der Reaktionsverläufe bzw. die Produkte bei der Umsetzung mit anderen Bindungen als Zinn- und Germanium-Halogenid-Bindungen je nach eingesetztem Reduktionsmittel ( $\text{Mg}(\text{I})$  bzw.  $\text{Ga}(\text{I})/\text{Al}(\text{I})$ ) unterscheidet.

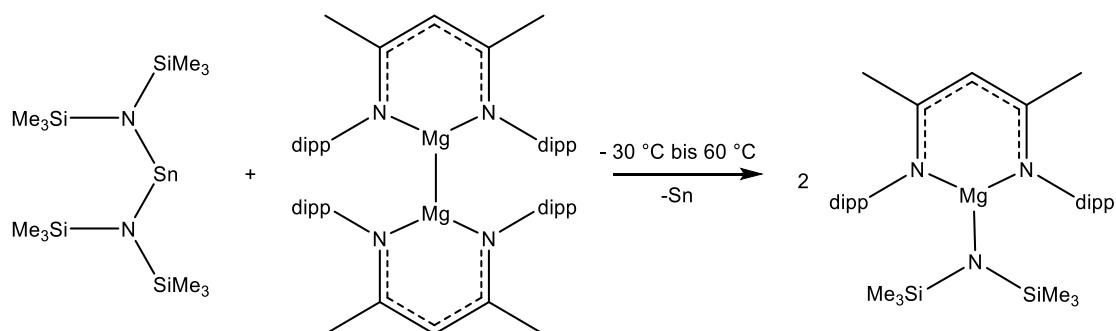
### 3.1.1 Reduktion von $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ und $\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$

Zur Untersuchung des Aktivierungspotenzials der Reduktionsmittel gegenüber E-N-Bindungen (E = Sn, Ge) wurden zunächst Reaktionen der homoleptischen, divalenten Zinn(II)- und Germanium(II)amide  $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  und  $\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  untersucht. Um den Einfluss des Zentralatoms des Reduktionsmittels isoliert zu betrachten, wurde der Ligand zunächst konstant gehalten. Sofern nicht anders beschrieben, erfolgten die Umsetzungen im Verhältnis 1:1 in Bezug auf die Metallzentren.

#### Reduktion von $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$

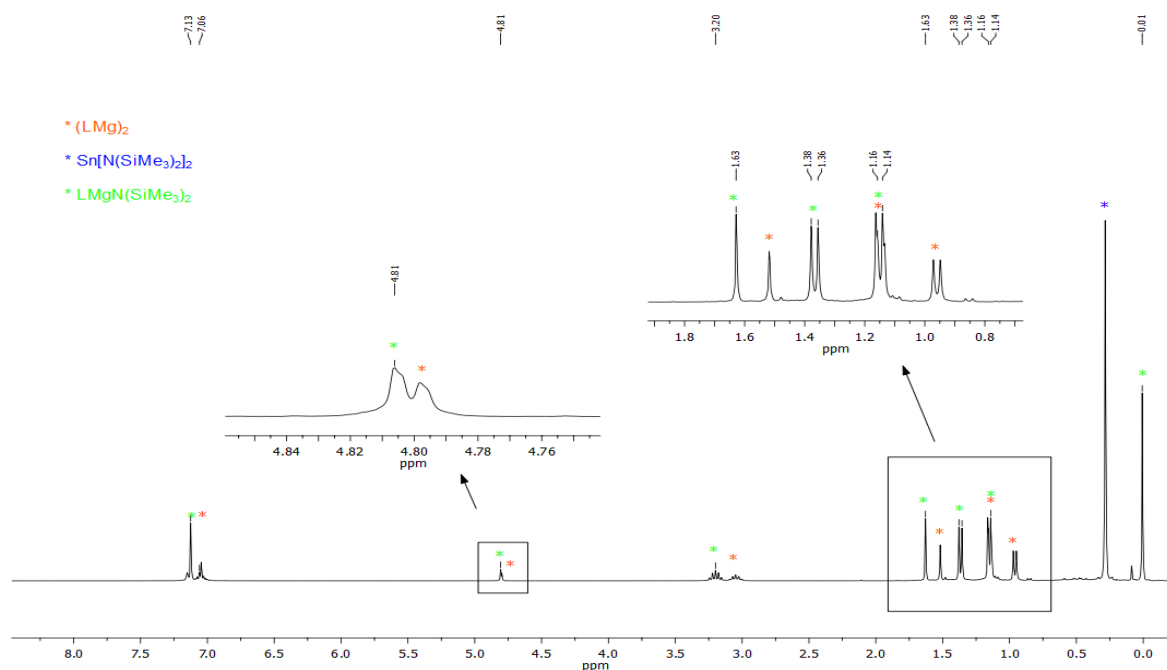
Die Reduktion von  $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  mit  $(\text{dippNacNacMg})_2$  führt bereits ab einer Temperatur von  $-30\text{ °C}$  zur Bildung eines schwarzen Niederschlages, der mittels EDX-Analyse als Zinnmetall identifiziert wurde. Bei tieferen Temperaturen findet keine Reaktion statt. Es tritt unmittelbar die vollständige Reduktion der Zinnverbindung zum Metall ein, die je nach Temperatur 12 h ( $60\text{ °C}$ ) bis zu mehreren Tagen ( $-30\text{ °C}$ ) dauert, jedoch unabhängig von der Temperatur zu denselben Produkten führt. Die Sn-N-Bindung wird unter Übertragung des Amidrestes auf das Magnesiumatom gespalten. Dabei kommt es zur Oxidation des Magnesiumatoms unter Abgabe eines Elektrons auf das Zinn. Auch eine Veränderung der

Stöchiometrie (zwei Äquivalente des Reduktionsmittels) führt nicht zu alternativen Produkten.



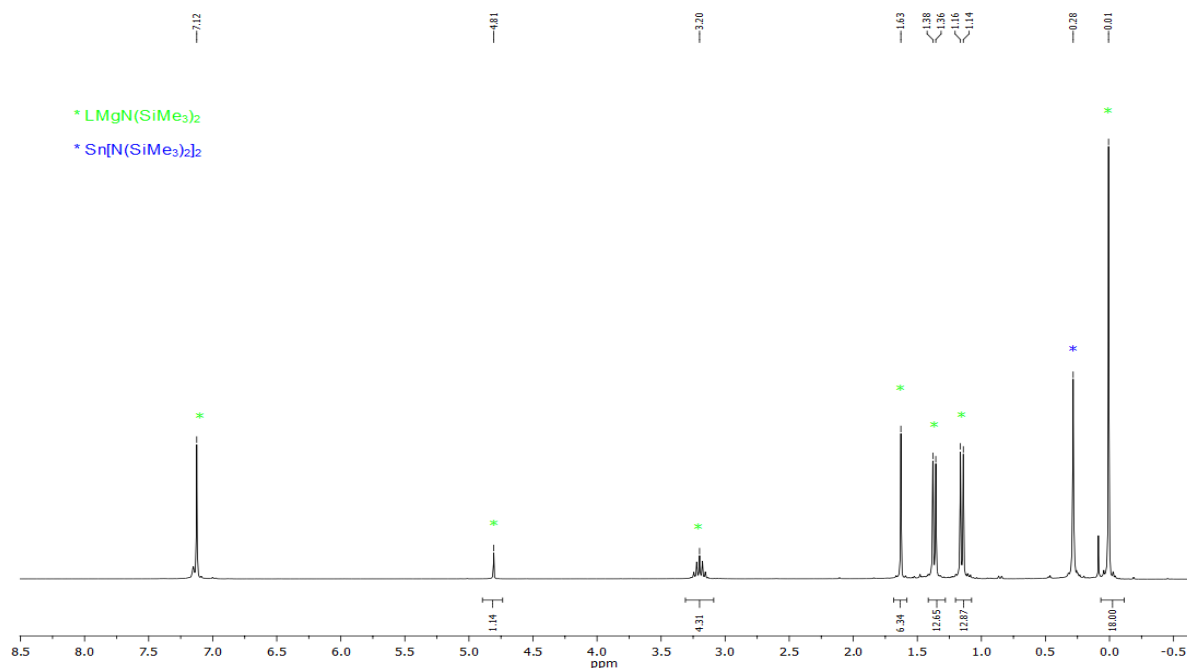
**Schema 17:** Umsetzung  $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  mit  $(\text{dipp})\text{NacNacMg})_2$ .

Abbildung 16 zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach 5 h bei  $60\text{ °C}$ .



**Abbildung 16:** *In-situ*  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von  $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  mit  $(\text{dipp})\text{NacNacMg})_2$  nach 5 h bei  $60\text{ °C}$ .

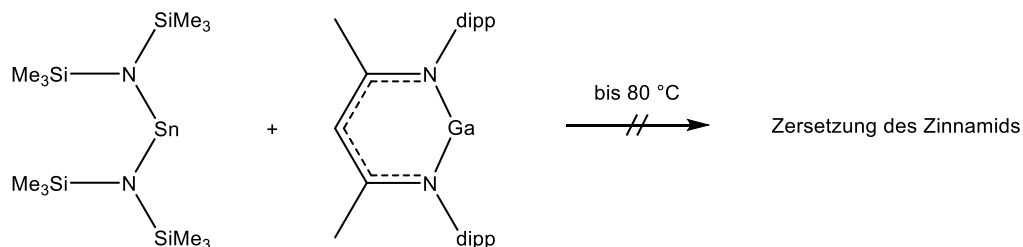
Es zeigt sich, dass die Bildung des  $(\text{dipp})\text{NacNacMgN}(\text{SiMe}_3)_2$  bereits fortgeschritten ist (in der Abbildung grün markiert), jedoch noch beide Edukte in der Lösung (blau und orange markiert) vorliegen. Nach insgesamt 12 h bei einer Temperatur von  $60\text{ °C}$  kommt es zur vollständigen Umsetzung des  $(\text{dipp})\text{NacNacMg})_2$  zu  $(\text{dipp})\text{NacNacMgN}(\text{SiMe}_3)_2$ , wie in Abbildung 17 zu sehen ist.



**Abbildung 17:** *In-situ*  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von  $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  mit  $(\text{dippNacNacMg})_2$  nach 12 h bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$ .

Auch der Vergleich mit den Literaturdaten bestätigt die Bildung von  $\text{dippNacNacMgN}(\text{SiMe}_3)_2$ .<sup>[66]</sup> Im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung kann lediglich das Eduktsignal bei einer chemischen Verschiebung von 768 ppm detektiert werden.

Die Umsetzung des Zinnamids mit  $\text{dippNacNacGa}$  führt zu keiner Aktivierung der Sn-N-Bindung. Ab einer Temperatur von  $80\text{ }^\circ\text{C}$  kommt es zur Zersetzung des  $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  und im  $^1\text{H}$ -NMR- und im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum sind lediglich die Resonanzen detektiert worden, die den Edukten zugeordnet werden können, sowie dem Hexamethyldisilazan, das sich vermutlich durch langsame Zersetzung des Zinnamids bildet.



**Schema 18:** Umsetzung  $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  mit  $\text{dippNacNacGa}$ .

Setzt man das homoleptische Zinnamid mit  $\text{dippNacNacAl}$  um, so färbt sich die zu Beginn orange-rote Lösung bereits bei niedrigen Temperaturen ( $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ) braun-schwarz und zeigt

keine weitere Veränderung, wenn man die Lösung bis auf RT erwärmt. Es bildet sich kein sichtbarer Metallspiegel. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 18) zeigt sich, dass das Reduktionsmittel vollständig umgesetzt wurde, es bildet sich jedoch eine große Menge an Signalen, die nicht eindeutig zugeordnet werden können.

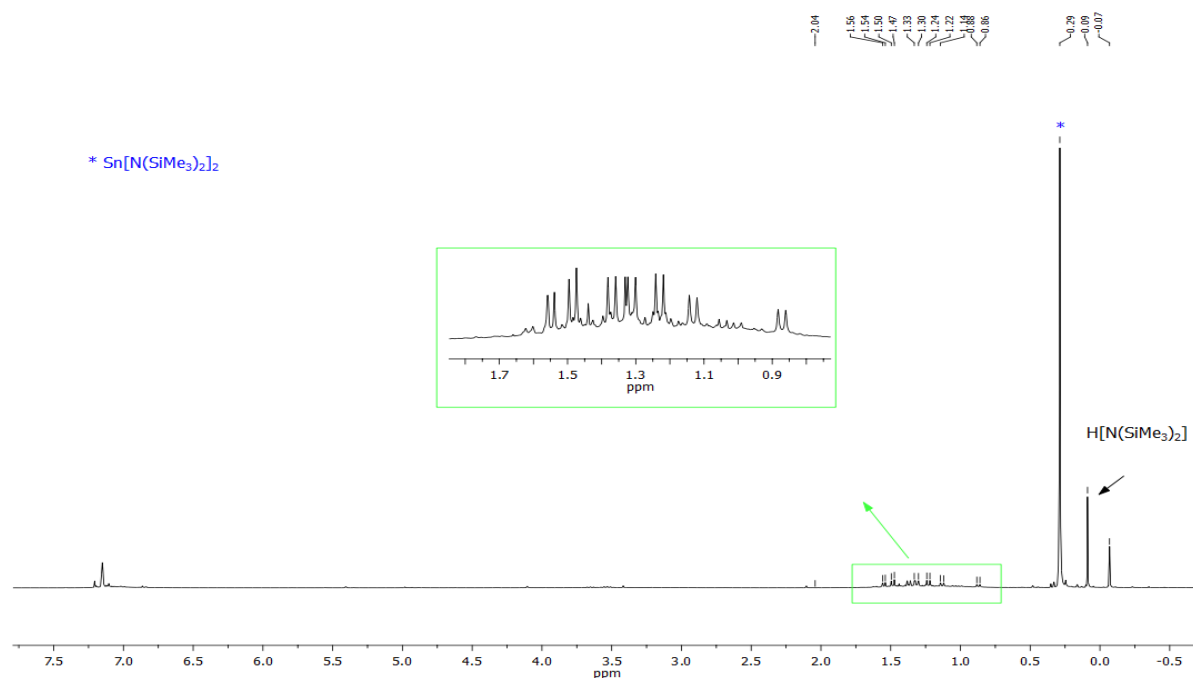
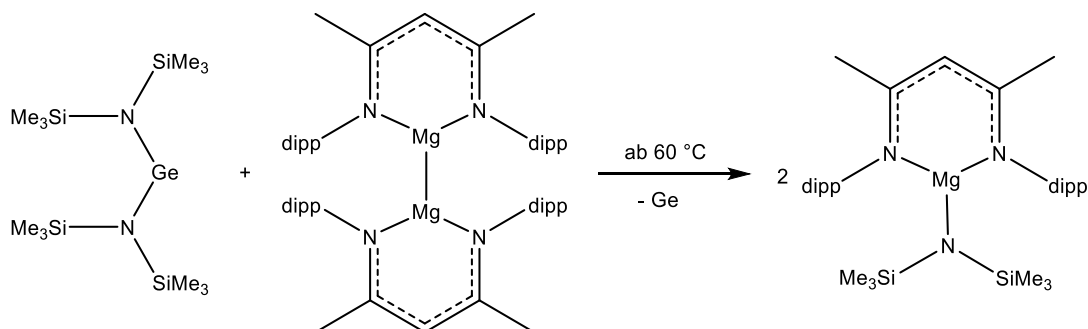


Abbildung 18 : *In-situ*  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von  $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  mit  $\text{dippNacNacAl}$ .

Es ist ein neues Singulett bei  $-0.07$  ppm zu erkennen, was eventuell einem  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Rest am Aluminium zuzuordnen ist. Zudem sind mehrere Sätze des charakteristischen  $\text{dippNacNac}$ -Musters zu erkennen, die entweder auf ein Produktgemisch oder eine gebrochene Symmetrie am Liganden zurückzuführen sind. Es könnte demnach der  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Ligand auf das Aluminiumatom übertragen und damit die Sn-N-Bindung aktiviert worden sein. Eine Integration der Resonanzen mit dem Referenzwert von 18H für das Signal bei  $-0.07$  ppm ergibt jedoch für die restlichen Signale im Bereich von ca. 0.75 bis 1.75 ppm ein Wert von 78H, was etwa zwei  $\text{dippNacNac}$ -Liganden entspricht. Außerdem bildet sich vermutlich noch Hexamethyldisilazan, was auf eine Zersetzung des Eduktes schließen lässt. Im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum bildet sich ein neues, jedoch sehr kleines Signal bei  $-1483$  ppm. Eine Isolierung und Charakterisierung durch Kristallisation der Reaktionslösung war nicht erfolgreich. Auch eine Veränderung der Stöchiometrie hin zu mehr Reduktionsmittel (2:1) verändert nicht den Reaktionsverlauf, sondern es entstehen dieselben Produkte.

**Reduktion von  $\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$** 

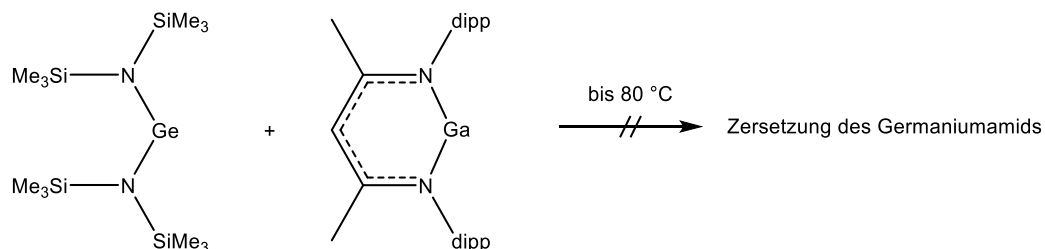
Setzt man  $\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  mit  $(\text{dippNacNacMg})_2$  um, kommt es analog zur Reduktion von  $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  unter vollständiger Reduktion der Germaniumverbindung zur Bildung von elementarem Germanium, was wiederum mittels einer EDX-Analyse bestätigt wurde. Die Ge-N-Bindung wird gespalten unter Übertragung des Amidrestes auf das Magnesiumatom.



**Schema 19:** Umsetzung von  $\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  mit  $(\text{dippNacNacMg})_2$ .

Diese Reaktion setzt jedoch im Unterschied zur Zinnverbindung erst bei höheren Temperaturen ein. Von  $-30\text{ °C}$  bis  $50\text{ °C}$  zeigt sich im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum keine Veränderung. Es ist auch keine Zersetzung zu beobachten. Nach 12 h bei  $60\text{ °C}$  zeigt sich, dass bereits ein recht großer Teil der  $\text{Mg}(\text{I})$ -Verbindung zum  $\text{dippNacNacMgN}(\text{SiMe}_3)_2$  umgesetzt worden ist, es sind jedoch noch beide Edukte in der Lösung vorhanden. Hier wird deutlich, dass die Ge-N-Bindung schwerer zu aktivieren ist, die Reaktion jedoch analog zur Zinnverbindung abläuft.

Die Reaktion des  $\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  mit  $\text{dippNacNacGa}$  führt, wie im Falle des Zinnamids, zu keiner Aktivierung der Ge-N-Bindung. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung sind lediglich die Resonanzen der Eduktverbindungen detektierbar. Ab einer Temperatur von  $80\text{ °C}$  kommt es zur langsamen Zersetzung des Germaniumamids.



**Schema 20:** Umsetzung von  $\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  mit  $\text{dippNacNacGa}$ .

Die Umsetzung von  $\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  mit  $^{\text{dipp}}\text{NacNacAl}$  führt zu keinen identifizierbaren Produkten und kann daher nicht eindeutig beschrieben werden. Die Edukte reagieren ab, das aufgenommene  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt wie auch schon bei der Umsetzung mit der analogen Zinnverbindung eine unübersichtliche Menge an Signalen, die nicht zugeordnet werden können. Die Isolierung und Charakterisierung durch Kristallisation der Reaktionslösung war nicht erfolgreich.

### Schlussfolgerung

Es wurde zum ersten Mal gezeigt, dass Sn/Ge-N-Bindungen durch die niedervalente Hauptgruppenmetallverbindung  $(^{\text{dipp}}\text{NacNacMg})_2$  aktiviert werden können. Die E-N-Bindung kann durch das formale Ein-Elektronen-Reduktionsmittel  $(^{\text{dipp}}\text{NacNacMg})_2$  bereits bei vergleichsweise moderaten Temperaturen gespalten werden (Sn-N: ab  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ , Ge-N: ab  $60\text{ }^\circ\text{C}$ ), während  $^{\text{dipp}}\text{NacNacGa}$  als Zwei-Elektronen-Reduktionsmittel bis zu einer Temperatur von  $80\text{ }^\circ\text{C}$  in beiden Fällen zu keiner Aktivierung führt. Hier zeigt sich im Gegensatz zu der Aktivierung von E-Halogenid-Bindungen ( $\text{E} = \text{Ge/Sn}$ ) ein deutlicher Reaktivitätsunterschied zwischen den beiden Reduktionsmitteln. Dies lässt darauf schließen, dass hier nicht die Menge der abzugebenden Elektronen die Reaktivität maßgeblich bestimmt. Im Falle des  $^{\text{dipp}}\text{NacNacAl}$  kann lediglich gesagt werden, dass eine Reaktion stattfindet, jedoch nicht welcher Art. Es ist demnach eine erste Einordnung der Aktivierungspotentiale möglich ( $\text{LMg} > \text{LAl} > \text{LGa}$ ). Es zeigt sich jedoch auch, dass die verwendeten homoleptischen Zinn- und Germaniumamide keine geeigneten Vorläuferverbindungen für die Reduktion sind, da es entweder zu keiner Bindungsaktivierung kommt oder sofort beide Bindungen gespalten werden. Unter den vorliegenden Bedingungen ist es nicht möglich, eine Bindung selektiv zu aktivieren. Als weitere Erkenntnis bleibt festzuhalten, dass die Ge-N-Bindung deutlich schwieriger zu spalten ist, was sich bei der signifikanten Temperaturdifferenz der Aktivierung der E-N-Bindung mit  $^{\text{dipp}}\text{NacNacMg}$  zeigt.

**Tabelle 1: Zusammenfassung der Reduktionsreaktionen von  $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  und  $\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ .**

	$(^{\text{dipp}}\text{NacNacMg})_2$	$^{\text{dipp}}\text{NacNacGa}$	$^{\text{dipp}}\text{NacNacAl}$
<b>Sn</b> $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$	✓ (ab $-30\text{ }^\circ\text{C}$ )	✗ (bis $80\text{ }^\circ\text{C}$ )	(✓) (ab $-30\text{ }^\circ\text{C}$ )
<b>Ge</b> $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$	✓ (ab $60\text{ }^\circ\text{C}$ )	✗ (bis $80\text{ }^\circ\text{C}$ )	(✓) (ab ca. RT)

### 3.1.1.1 Einschub: Reduktion in Anwesenheit von Donoren

Wie zuvor erwähnt, führten die Reduktionen von Carben-stabilisierten Zinn- und Germaniumhalogeniden zu Germanium- und Zinnverbindungen in der Oxidationsstufe 0 mit jeweils einem Carben pro Metallatom als Donor.<sup>[9,10]</sup> Die Anwesenheit des Carbens als Elektronenpaardonor scheint demnach das Zinn bzw. Germanium in der Oxidationsstufe 0 in der Lösung zu halten und verhindert die Entstehung von Metall. Es soll nun untersucht werden, ob dies ebenfalls durch den Einsatz anderer vergleichbarer Donormoleküle bewirkt werden kann. Die in 3.1.1 beschriebene Reaktion zwischen  $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  und  $(^{\text{dipp}}\text{NacNacMg})_2$ , (1:1), welche sofort zur vollständigen Reduktion des Zinnzentrums führt, wurde exemplarisch in Gegenwart einer Auswahl an neutralen Elektronenpaardonoren untersucht. Dazu wurde die Reaktion jeweils bei einer Temperatur von  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , in Anwesenheit eines Überschusses der Donorsubstanz, gestartet und die Temperatur langsam bis auf RT erhöht. Tabelle 2 fasst die Ergebnisse zusammen.

**Tabelle 2: Reduktion von  $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  in Anwesenheit von Donoren.**

Verwendeter Donor	Beobachtung
<b>Phosphane (<math>\text{PR}_3</math>)</b>	
$(n\text{-Bu})_3\text{P}$	Metallbildung ab $-30\text{ }^\circ\text{C}$ , freies Phosphan und $\text{LMgN}(\text{SiMe}_3)_2$ in Lösung
$(t\text{-Bu})_3\text{P}$	Metallbildung ab $-30\text{ }^\circ\text{C}$ , freies Phosphan und $\text{LMgN}(\text{SiMe}_3)_2$ in Lösung
dppm (Bis(diphenylphosphino)methan)	Metallbildung ab $-30\text{ }^\circ\text{C}$ , freies Phosphan und $\text{LMgN}(\text{SiMe}_3)_2$ in Lösung
<b>Stickstoffdonoren</b>	
$\text{CH}_3\text{CN}$	Adduktbildung $\text{LMg-CHCN}$
dmap	Adduktbildung $\text{LMg-dmap}$
<b>N-heterozyklische Carbene</b>	
dipp(NHC)	Metallbildung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ , freies Carben und $\text{LMgN}(\text{SiMe}_3)_2$ in Lösung
$t\text{-Bu(NHC)}$	Metallbildung bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ , freies Carben und $\text{LMgN}(\text{SiMe}_3)_2$ in Lösung

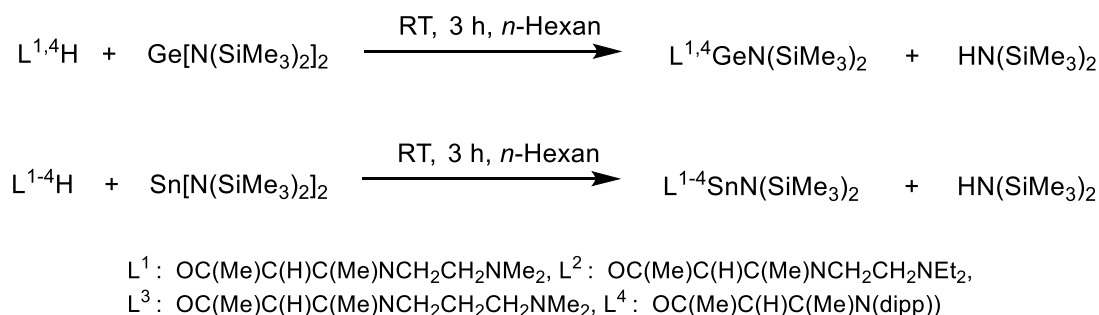


Im Falle der Phosphor-Donoren kommt es zu keiner Interaktion mit dem Zinnzentrum. Das jeweilige Phosphan verbleibt in der Lösung und der Reaktionsverlauf der Reduktion ändert sich im Vergleich zur Reduktion ohne Phosphan nicht. Werden Stickstoff-Donoren eingesetzt, kommt es zu einer Adduktbildung mit dem Mg(I), was auch schon in der Literatur beschrieben wurde.<sup>[67]</sup> Das Reduktionsmittel verliert somit seine Aktivität und es kommt zu keiner weiteren Umsetzung. Die beiden *N*-heterozyklischen Carbene sind bei dieser Reaktion auch nicht in der Lage, eine reduzierte Zinnspezies zu stabilisieren, bevor es als Metall ausfällt. Im Falle des <sup>t</sup>Bu(NHC) kommt es lediglich bei etwas erhöhter Temperatur (0 °C statt –30 °C) zur Bildung von elementarem Metall. Hier wird eine Wechselwirkung mit dem Mg-Zentrum vermutet, welche jedoch nicht so stark wie mit Stickstoffdonoren zu sein scheint.

### 3.1.2 Synthese sowie Reduktion von $L^{1-4}SnN(SiMe_3)_2$ und $L^{1,4}GeN(SiMe_3)_2$

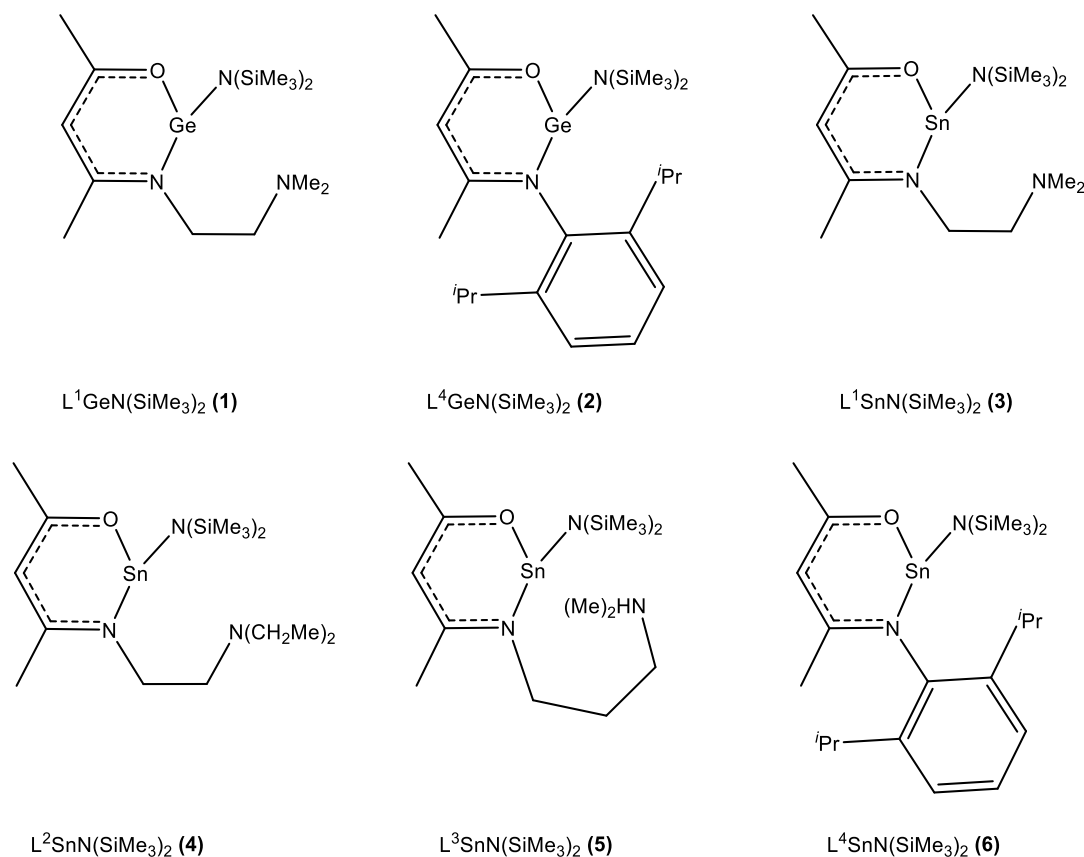
Wie im vorherigen Kapitel beschrieben, verläuft die Reduktion der homoleptischen Ge(II)- und Sn(II)-Verbindungen unter Ausbildung von elementarem Germanium- bzw. Zinnmetall (Mg(I) als Reduktionsmittel) oder es kommt auch bei erhöhten Temperaturen zu keiner Reaktion mit dem Reduktionsmittel (Ga(I)). Nun sollen asymmetrische Systeme des Typs LENR<sub>2</sub> untersucht werden, in denen zwei verschiedene Liganden an das Germanium- oder Zinnzentrum gebunden sind und die demnach eine größere Bandbreite an Reaktionsverläufen eröffnen können aufgrund der unterschiedlichen Aktivierungsenergien der Ligand-Metall-Bindungen.

Dafür wurden die noch nicht in der Literatur bekannten heteroleptischen divalenten Germanium- und Zinnverbindungen  $L^{1,4}GeN(SiMe_3)_2$  (**1**, **2**) und  $L^{1-4}SnN(SiMe_3)_2$  (**3–6**) durch äquimolare Umsetzung der  $\beta$ -Ketimine LH mit  $Ge[N(SiMe_3)_2]_2$  and  $Sn[N(SiMe_3)_2]_2$  dargestellt. Die Reaktionen gelingen bei Raumtemperatur unter Eliminierung des Amins  $HN(SiMe_3)_2$  in guten Ausbeuten (67-96 %).



**Schema 21: Darstellung der Verbindungen 1–6.**

Diese Verbindungen beinhalten einerseits einen chelatisierenden Liganden mit hohem sterischem Anspruch, andererseits die Möglichkeit zu variabler Koordinationsfähigkeit durch den Seitenarm und damit zur Stabilisierung von reduzierten, niedervalenten Zinn- und Germaniumspezies. Zudem enthalten die Verbindungen einen relativ schwach gebundenen Bis(trimethylsilyl)amid-Liganden am Zentralatom, welcher als gute Abgangsgruppe dienen kann und somit den Reaktionspfad Richtung möglicher Clusterverbindungen eröffnen könnte. Schema 22 gibt eine Übersicht über die synthetisierten Verbindungen.



**Schema 22:** Übersicht der synthetisierten Verbindungen 1–6.

**1–6** wurden vollständig mittels NMR- ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ) und IR-Spektroskopie, Elementaranalyse und im Falle von  $L^4\text{SnN}(\text{SiMe}_3)_2$  **6** mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert.

Alle  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **1–6** zeigen die erwarteten Resonanzen der chelatisierenden  $\beta$ -Ketiminatereinheit (CH, NCMe, OMe) und die erwartete Resonanz der Silylgruppe zwischen 0.30 ppm ( $L^4\text{SnN}(\text{SiMe}_3)_2$  **6**) und 0.45 ppm ( $L^1\text{SnN}(\text{SiMe}_3)_2$  **3**).

Die  $^{119}\text{Sn}$ -NMR Verschiebungen der Verbindungen **3–6** liegen zwischen  $-89$  ppm ( $\text{L}^4\text{SnN}(\text{SiMe}_3)_2$  **6**) und  $-221$  ppm ( $\text{L}^1\text{SnN}(\text{SiMe}_3)_2$  **3**). Dies stimmt gut mit den Werten von bereits bekannten Strukturen mit vergleichbaren Liganden überein.<sup>[68]</sup>

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **1** (Abbildung 19) zeigt zusätzlich drei Multipletts mit einem Verhältnis von 1:1:2, das den vier Methylenprotonen der Ethylaminogruppe ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2$ ,  $\text{R} = \text{Me}$ ) zugeordnet werden kann. Die Methylgruppen am terminalen Stickstoff des Seitenarms ergeben ein Singulett, was auf eine freie Drehbarkeit hinweist und damit eine Koordination des Stickstoffdonors an das lewis-saure Germaniumatom ausschließt.

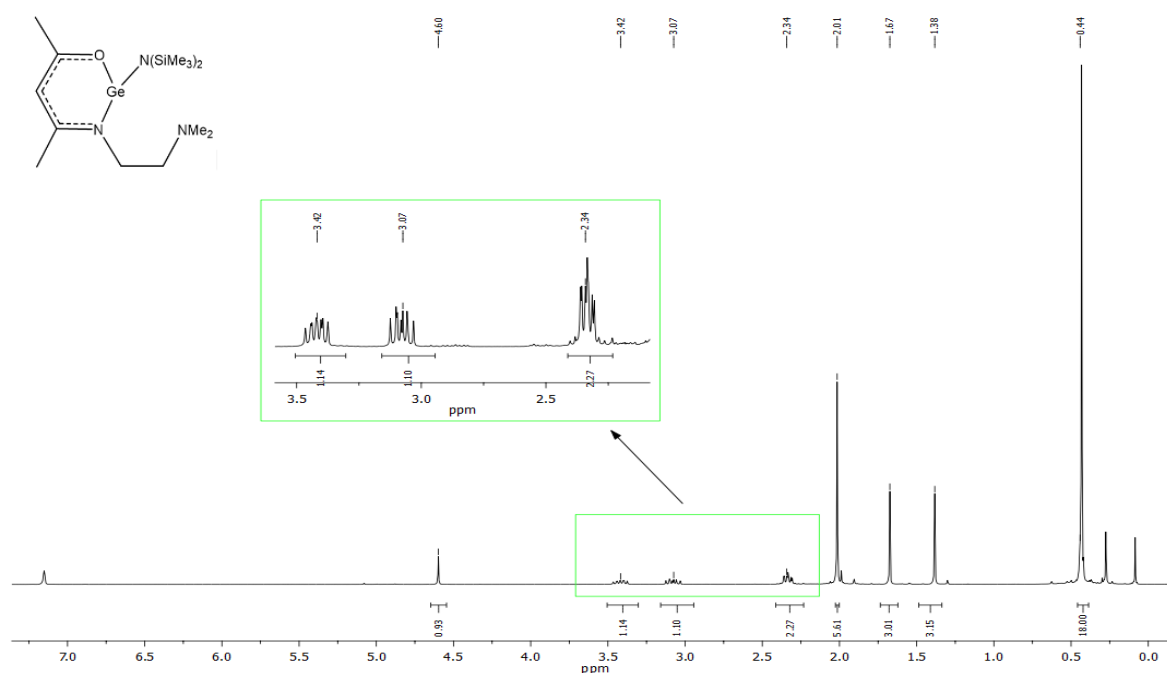


Abbildung 19:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **1**.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der analogen Zinnverbindung **3** weist ebenfalls drei Multipletts mit einem Verhältnis von 1:1:2 sowie ein Singulett für die Methylprotonen am Seitenarmstickstoff auf, so dass auch in diesem Fall keine Donorstabilisierung in Lösung auftritt.

Verbindung **4** zeigt vier Multipletts mit einem Verhältnis von 1:1:6:6, was in Abbildung 20 dargestellt ist.

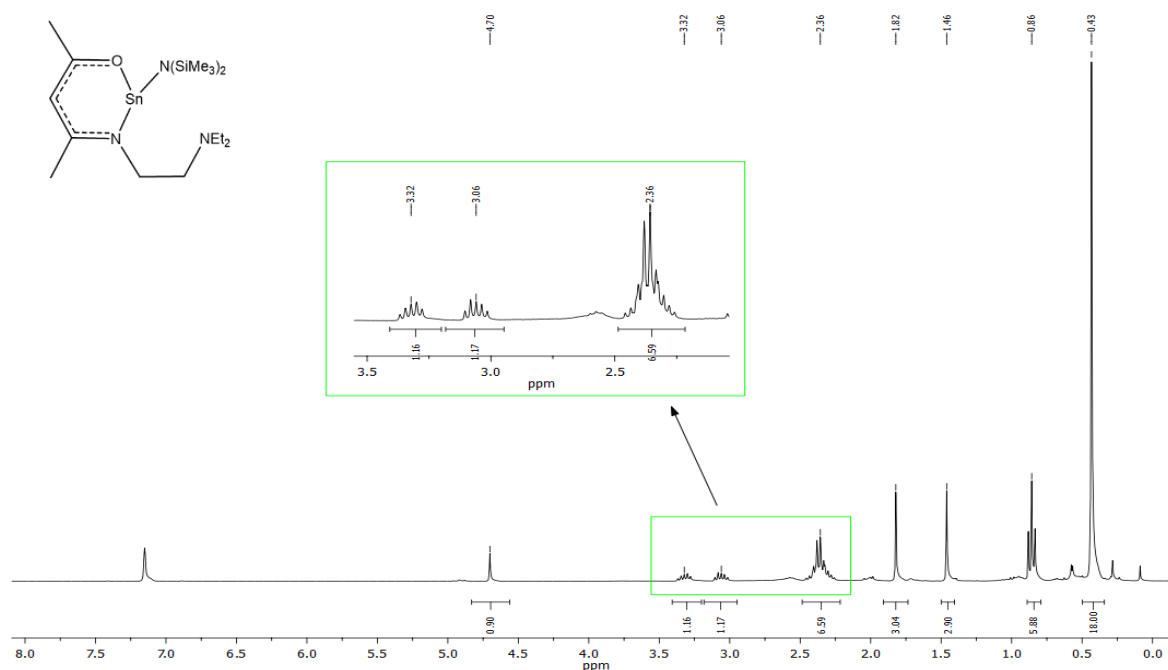


Abbildung 20: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Verbindung 4.

Das Signal einer Methylengruppe der Ethylaminogruppe ( $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{NEt}_2$ ) überlagert mit dem Signal der vier Methylenprotonen der  $\text{NEt}_2$ -Gruppe, während die diastereotope, ringgebundene  $\text{CH}_2$ -Gruppe wiederum zwei Multipletts mit identischer Intensität zeigt. Die Methylgruppen der Ethylreste zeigen, wie erwartet, ein Triplet. Da die Resonanzen der  $\text{NR}_2$ -Gruppe nicht aufspalten, kommt es auch hier zu keiner Donorfunktion des Stickstoffs.

Analoges gilt für Verbindung 5, die im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum für die Methylenprotonen der Propylaminogruppe vier Multipletts zeigt (1:1:2:2), was erneut auf die Diastereotopie der  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2$  Protonen hindeutet.

Die beiden Verbindungen mit Di(*iso*-propyl)-Rest als Seitenarmfunktion (2 und 6) zeigen zwei Septetts sowie vier getrennte Dubletts mit relativen Intensitäten von 3:3:6:6:6:6 für die diastereotopen Protonen der dipp-Substituenten. Diese Beobachtung resultiert entweder aus der Chiralität der Moleküle aufgrund der pseudo-tetraedrischen Umgebung der Germanium- bzw. Zinnatome oder deuten auf eine gehinderte Rotation um die  $\text{N-C}_{\text{ipso}}$ -Einfachbindung hin, wodurch die *i*Pr-Gruppen magnetisch nicht mehr äquivalent sind. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 6 ist in Abbildung 21 dargestellt.

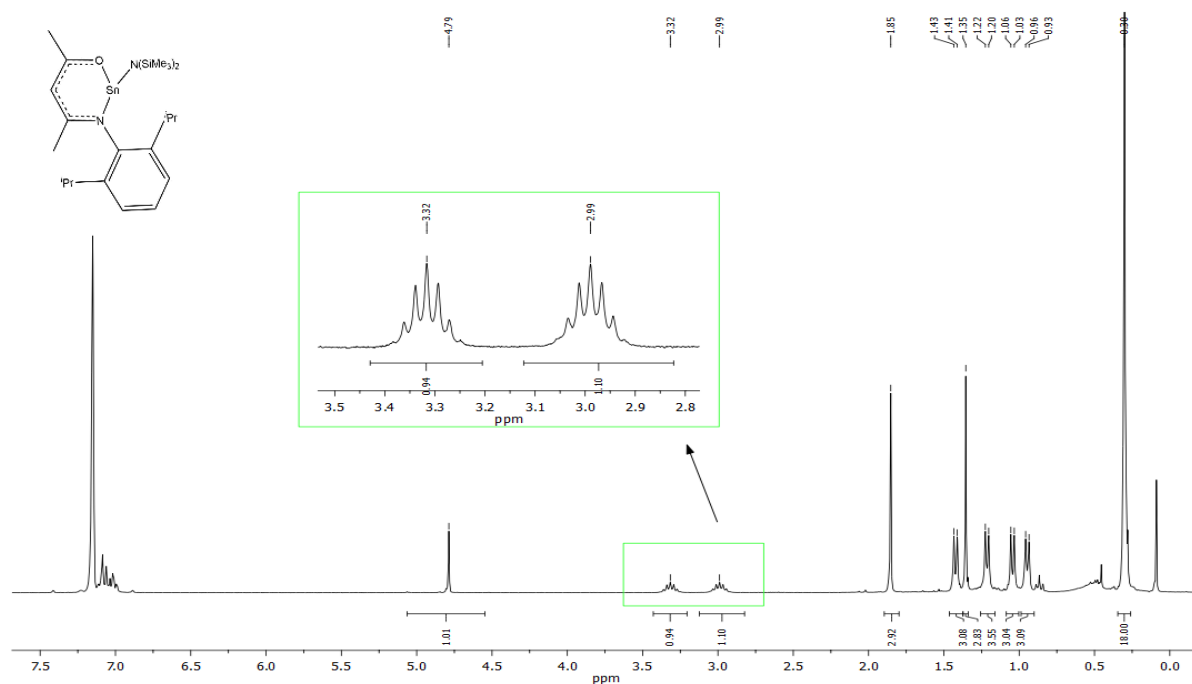


Abbildung 21:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung 6.

Im Vergleich dazu ist das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der analogen Germaniumverbindung **2** in Abbildung 22 dargestellt.

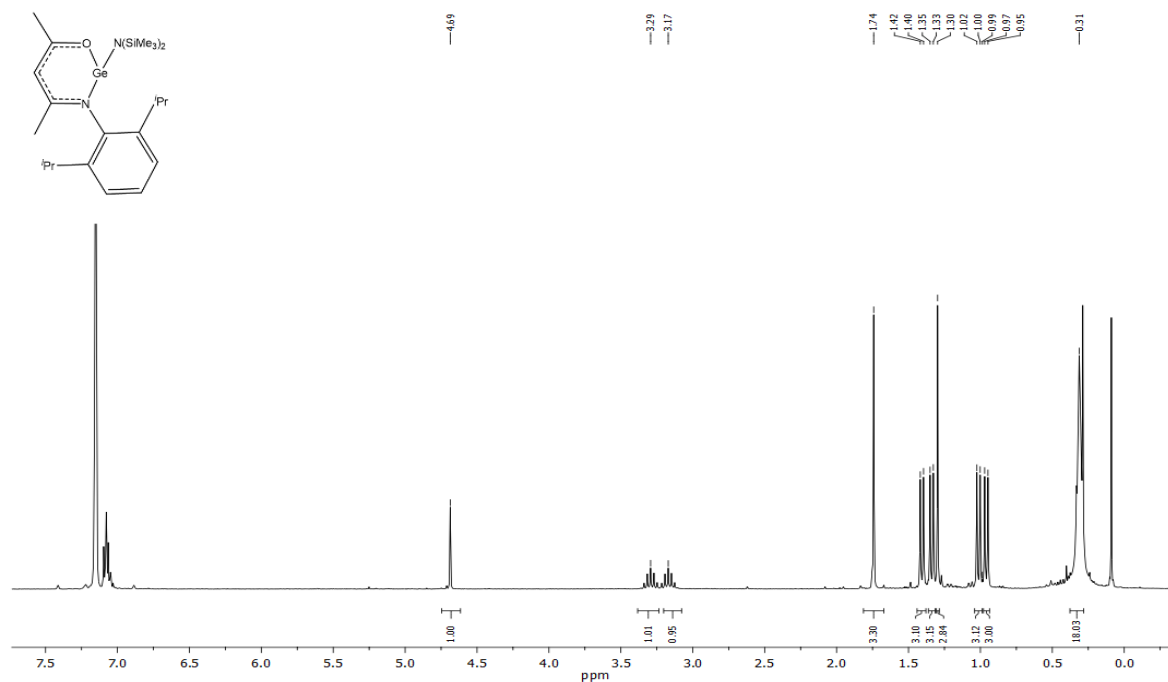


Abbildung 22:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung 2.

Die Struktur von  $L^4\text{SnN}(\text{SiMe}_3)_2$  (**6**) wurde durch Einkristallröntgenstrukturanalyse aufgeklärt. Orangene Kristalle der Verbindung wurden aus einer konzentrierten Lösung von **6** in *n*-Hexan bei  $-30\text{ °C}$  nach einem Tag erhalten.

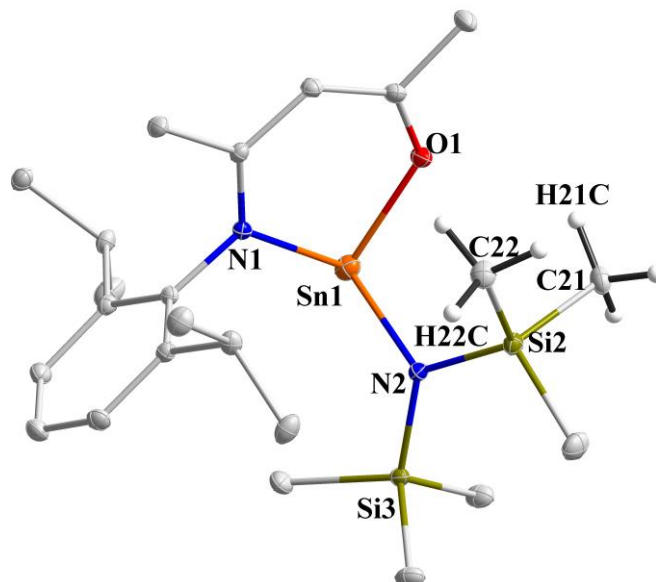


Abbildung 23: Molekülstruktur der Verbindung **6**.

**6** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Wasserstoffatome wurden aufgrund der besseren Übersichtlichkeit mit Ausnahme der an die Kohlenstoffatome C21 und C22 gebundenen Wasserstoffatome nicht abgebildet. Tabelle 3 gibt eine Übersicht über die relevanten Bindungslängen und –winkel.

Tabelle 3: Wichtige Bindungslängen und Bindungswinkel von Verbindung **6**.

	Bindungslänge [Å]		Bindungswinkel [°]
Sn1-N1	2.265(14)	O1-Sn1-N2	96.93(5)
Sn1-N2	2.126(14)	O1-Sn1-N1	84.52(5)
Sn1-O1	2.106(13)	N2-Sn1-N1	99.77(5)
Si2-N2	1.733(15)	Si2-N2-Sn1	119.45(7)
Si3-N2	1.735(15)	Si3-N2-Sn1	110.92(7)

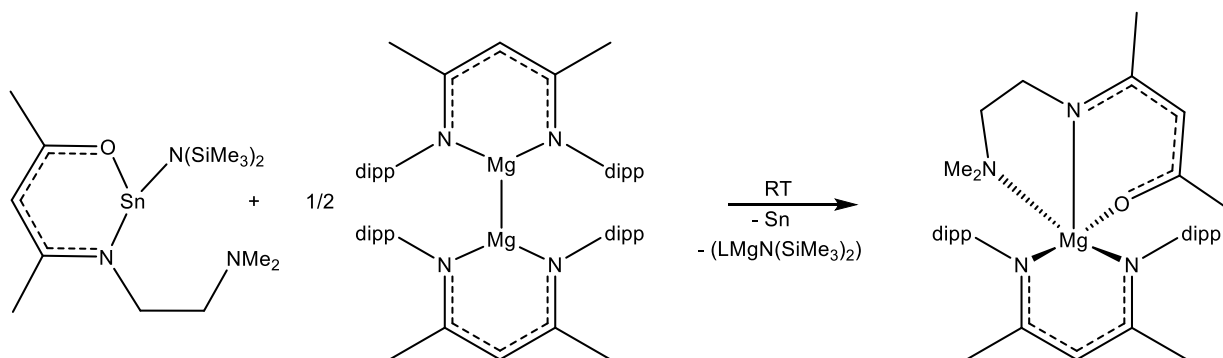
Das zentrale Zinnatom ist durch den chelatisierenden  $\beta$ -Ketiminatligand  $L^4$  sowie den Amidliganden  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$  koordiniert, was zu einer trigonal-pyramidalen Umgebung des

Zinnatoms führt. Obwohl die Sn1-N1-Bindung länger als eine durchschnittliche Sn-N-Bindung in  $\beta$ -Ketiminatkomplexen ist, bewegt sich dieser Wert immer noch innerhalb des typischen Bereichs für solche Bindungen (CSD-Suche nach MeC(N)CC(O)Me mit Heteroatomen am Zinn. Alle Bindungen wurden als “any” definiert.  $\bar{O}$  Sn-N 2.183(73) Å (2.100 bis 2.409 Å) und  $\bar{O}$  Sn-O 2.107(43) Å (2.042 bis 2.195 Å); Bindungslängen basieren auf 23 Bindungen aus 17 Suchergebnissen). Die Bindungslänge von Sn1-O1 ist ebenfalls innerhalb der Größenordnung für durchschnittliche Bindungen dieser Art, wohingegen die Sn1-N2-Bindung etwas länger ist, aber immer noch im Wertebereich für Sn-N-Bindungen zu N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Liganden (CSD-Suche für Sn...N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit Sn-N- und Si-N-Bindungen des Types “any”.  $\bar{O}$  Sn-N 2.083(52) Å (1.899 bis 2.414 Å); Bindungslängen basieren auf 245 Bindungen aus 121 Suchergebnissen). Diese Verlängerung könnte auf den hohen sterischen Anspruch der SiMe<sub>3</sub>-Gruppen zurückzuführen sein. Die drei Bindungen bilden ungefähr einen rechten Winkel mit N/O-Sn-N-Bindungswinkeln zwischen 84.52(5)° und 99.77(5)°. Die zentrale NOC<sub>3</sub> Einheit des  $\beta$ -Ketiminatliganden ist fast planar (r.m.s. Abweichung 0.0192 Å) und das Zinnatom ist leicht aus dieser Ebene herausgeschoben (0.330(3) Å), weg von der N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gruppe. Dies könnte ebenfalls auf den hohen sterischen Anspruch der SiMe<sub>3</sub>-Reste zurückzuführen sein. Die beiden kurzen intramolekularen Kontakte zwischen den Wasserstoffatomen (C21–H21C...O1 2.46 Å, C22–H22C...O1 2.67 Å) unterstützen die Konformation des Moleküls.

Nach erfolgreicher Synthese von **1-6** sollte untersucht werden, wie diese heteroleptischen Komplexe in Reduktionsreaktionen reagieren. Dazu wurden exemplarisch einige der dargestellten Substanzen mit verschiedenen Reduktionsmitteln umgesetzt. Auch hier erfolgt, sofern nicht anders beschrieben, die Umsetzung im Verhältnis 1:1 im Bezug auf die Metallzentren.

### Reduktion von L<sup>1</sup>SnN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**3**)

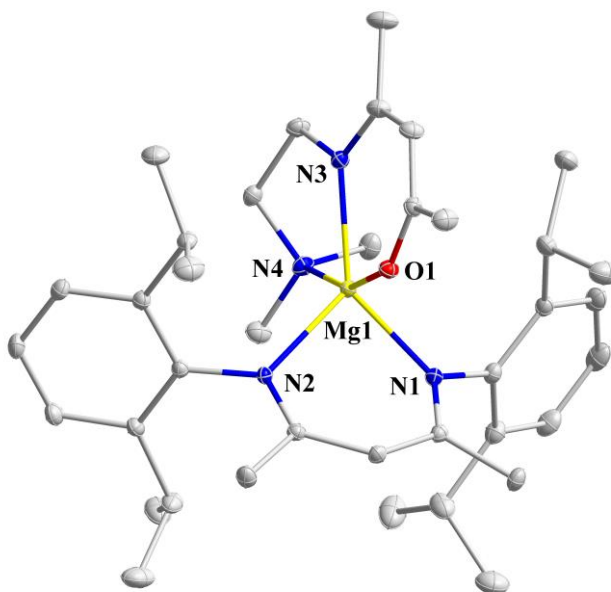
Setzt man L<sup>1</sup>SnN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**3**) mit einem halben Äquivalent (<sup>dipp</sup>NacNacMg)<sub>2</sub> um, kommt es ab einer Temperatur von etwa –10 °C zur Ausbildung von elementarem Zinn, was durch eine EDX-Analyse bestätigt werden konnte. Unter Ligandentransfer vom Zinn auf das Magnesium kommt es zur Ausbildung des heteroleptischen <sup>dipp</sup>NacNacMgL<sup>1</sup> Komplexes (**7**). Die Entstehung von <sup>dipp</sup>NacNacMgN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> analog zur Umsetzung mit Sn[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> kann im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zwar nicht eindeutig beobachtet werden, es können jedoch Signale mit dem entsprechenden Muster detektiert werden, die im Vergleich zur Literatur<sup>[69]</sup> etwas andere chemische Verschiebungen aufweisen.



**Schema 23:** Umsetzung von **3** mit (<sup>dipp</sup>NacNacMg)<sub>2</sub>.

Im <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektrum verschwindet das Eduktsignal vollständig, es kann jedoch kein neues detektiert werden, was die Vermutung bestätigt, dass Zinnmetall aus der Lösung ausfällt.

Aus der Reaktionslösung wurden für die Röntgendiffraktometrie geeignete Kristalle von **7** aus *n*-Hexan nach zwei Tagen Lagerung bei –30 °C erhalten (Abbildung 24).



**Abbildung 24:** Molekülstruktur von <sup>dipp</sup>NacNacMgL<sup>1</sup> (**7**).

Die Wasserstoffatome werden zur übersichtlicheren Darstellung nicht dargestellt. Verbindung **7** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit acht Molekülen pro Elementarzelle. Das zentrale Magnesiumatom ist von einem <sup>dipp</sup>NacNac-Liganden sowie einem L<sup>1</sup>-Liganden



koordiniert, in beiden Fällen chelatisierend (Abbildung 24). In Tabelle 4 sind ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung **7** aufgelistet.

**Tabelle 4: Wichtige Bindungslängen und Bindungswinkel von **7**.**

	Bindungslänge [Å]		Bindungswinkel [°]
Mg1-O1	1.990(7)	O1-Mg1-N1	94.26(3)
Mg1-N1	2.105(8)	O1-Mg1-N2	93.25(3)
Mg1-N2	2.114(8)	N1-Mg1-N2	91.64(3)
Mg1-N3	2.166(4)	O1-Mg1-N3	84.58(10)
Mg1-N4	2.266(9)	N1-Mg1-N3	137.20(6)
		N2-Mg1-N3	131.17(6)
		O1-Mg1-N4	160.99(3)
		N1-Mg1-N4	98.89(3)
		N2-Mg1-N4	100.01(3)

Das Magnesiumatom ist verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert, wobei O1 und N4 die apikale Position einnehmen. Der korrespondierende Bindungswinkel weicht jedoch um etwa 20° von der erwarteten Linearität ab. Die Verzerrung zeigt sich ebenfalls in den Bindungswinkeln der äquatorialen Positionen. Der N1–Mg1–N2-Bindungswinkel wird vom sog. *bite-angle* des Liganden bestimmt und ist demnach kleiner (91.64(3)°) als der ideale Wert von 120°. Da das Mg-Atom in derselben Ebene wie N1 und N3/N3' liegt (r.m.s. Abweichung 0.000 Å und 0.004 Å, resp.), müssen die übrigen äquatorialen Bindungswinkel größer als der Idealwert sein. Mg1 liegt in der Ebene des NOC<sub>3</sub> Gerüsts von L<sup>1</sup> (Abweichung 0.016(5) Å und 0.350(3) Å, resp.) aber signifikant außerhalb der Ebene, die das N<sub>2</sub>C<sub>3</sub> Gerüst von L<sup>5</sup> bildet (Abweichung 0.980(10) Å). Wie erwartet, zeigt der schwach koordinierte Seitenarmdonor N4 eine verlängerte Bindung zum Mg1.

Eine Lösung der Kristalle der Magnesiumverbindung **7** zeigt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Abbildung 25) folgendes Muster.

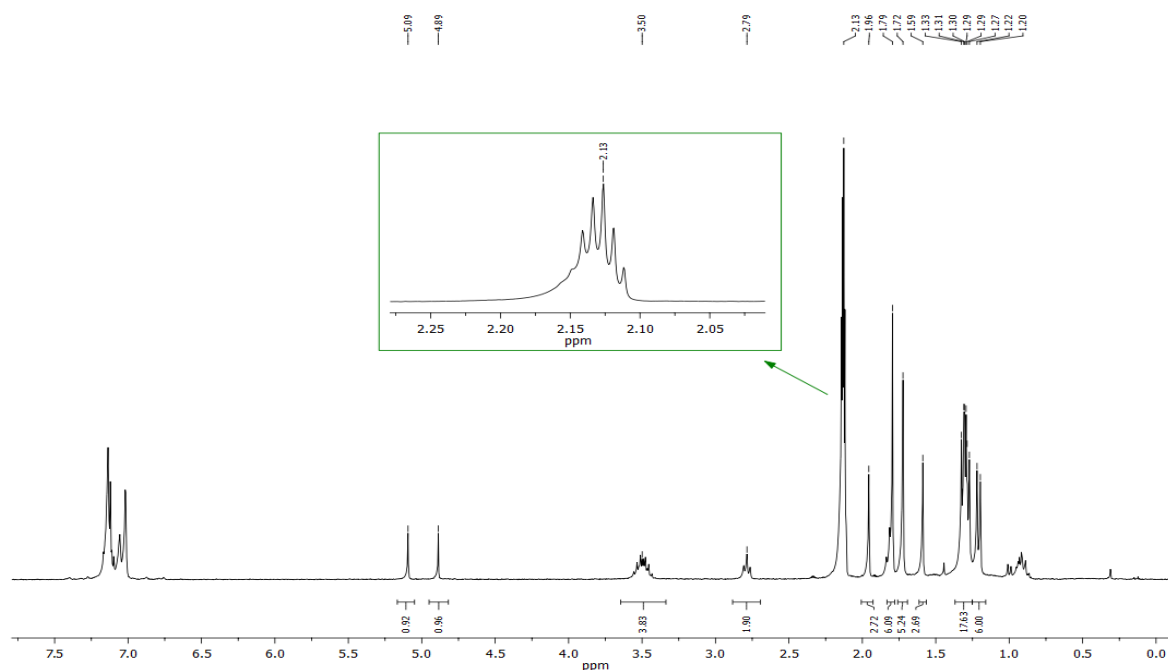


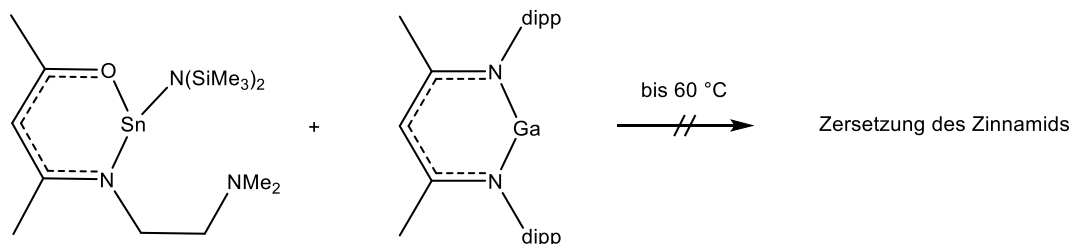
Abbildung 25:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **7** in Toluol- $d_8$ .

Es werden alle erwarteten Signale detektiert. Die 24 Protonen der Methylgruppen der dipp-Reste am NacNac-Liganden ergeben ein isoliertes Duplett bei 1.20 ppm sowie mehrere überlagerte Dupletts zwischen 1.27 und 1.33 ppm. Die vier Singulettts bei 1.59 ppm (3H), 1.72 ppm (6H), 1.79 ppm (6H), 1.96 ppm (3H) können den Rückgrat-Methylgruppen der beiden an das Magnesiumatom koordinierenden Liganden zugeordnet werden. Dabei ergeben die beiden Methylgruppen des symmetrischen NacNac-Liganden ein Signal mit einem Integrationsverhältnis von sechs Protonen. Die beiden Methylgruppen des asymmetrischen Nacac-Liganden können den beiden Singulettts mit jeweils drei Protonen (1.59 ppm und 1.96 ppm) zugeordnet werden. Das übrige Singulett (1.79 ppm) ist auf die Methylgruppen am Stickstoff des Seitenarmes zurückzuführen. Das Triplett bei 2.79 ppm (2H) ergibt sich aus einer Methylengruppe des Seitenarmdonors. Das Multipllett bei 3.50 ppm (4H) entspricht den Methinprotonen der dipp-Reste. Das Signal der fehlenden Methylenprotonen überlagert mit dem Lösungsmittelpeak bei 2.13 ppm (siehe Spektrum).

Die Reduktion von **3** mit einem Äquivalent  $(^{\text{dipp}}\text{NacNacMg})_2$  führt ebenfalls zu **7** und elementarem Zinn. Zudem wird der Überschuss an  $(^{\text{dipp}}\text{NacNacMg})_2$  im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum detektiert.

Bei der Umsetzung von  $\text{L}^1\text{SnN}(\text{SiMe}_3)_2$  (**3**) mit  $^{\text{dipp}}\text{NacNacGa}$  erfolgt nach  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Studien keine Reaktion. Es sind lediglich die beiden Edukte zu erkennen.

Ab einer Temperatur von 60 °C kommt es langsam zur Zersetzung der Zinnverbindung. Im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum können keine neuen Resonanzen detektiert werden.

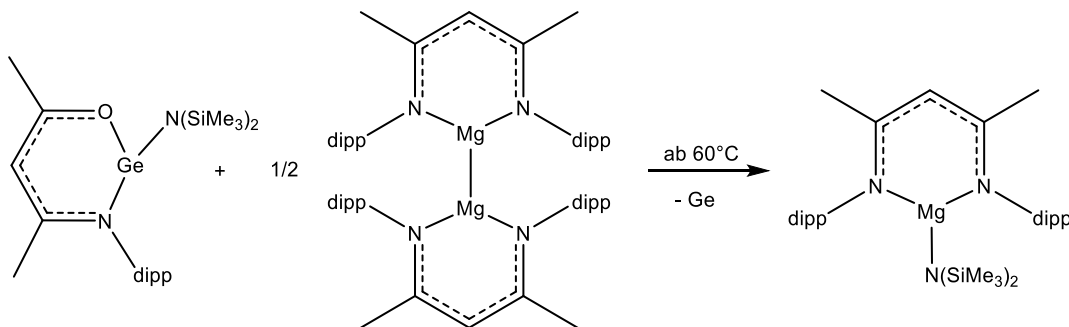


Schema 24: Umsetzung von **3** mit  $\text{dippNacNacGa}$ .

Im Falle der Reduktion des  $\text{L}^1\text{SnN}(\text{SiMe}_3)_2$  (**3**) mit  $\text{dippNacNacAl}$  erkennt man im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, dass **3** komplett umgesetzt wurde. Allerdings kann aufgrund der Überlagerung und der Unübersichtlichkeit der Signale keine genaue Integration und somit Zuordnung erfolgen. Auffällig ist die Ausbildung eines Singulets bei 0.09 ppm, was auf eine  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppe am Aluminiumzentrum hinweisen, oder auf die Bildung von Hexamethyldisilazan zurückzuführen sein könnte. Es kann also lediglich gesagt werden, dass es zu einer Reaktion mit dem eingesetzten Reduktionsmittel kommt, jedoch nicht welcher Art. Auch eine Erhöhung der Äquivalente an  $\text{dippNacNacAl}$  (2:1) führt nicht zu einer sichtbaren Änderung des Reaktionsverlaufes.

### Reduktion von $\text{L}^4\text{GeN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**2**)

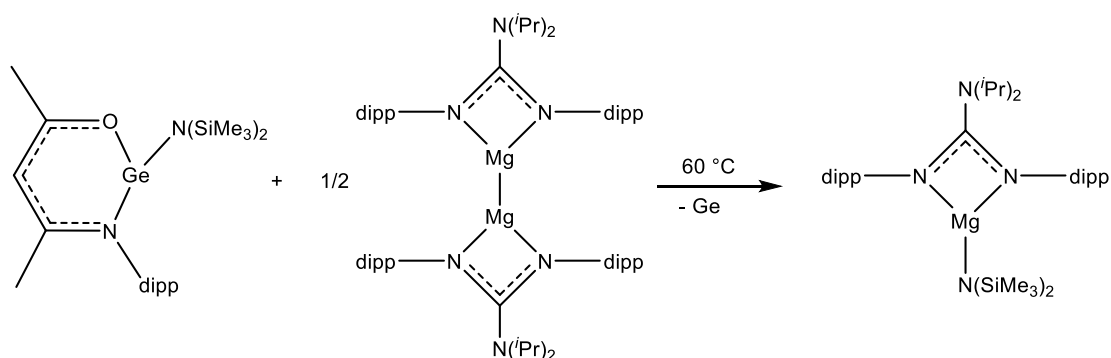
$\text{L}^4\text{GeN}(\text{SiMe}_3)_2$  (**2**) und  $(\text{dippNacNacMg})_2$  zeigen unterhalb einer Temperatur von 60 °C keine Reaktion. Erhitzt man die Reaktionslösung auf 60 °C, so erkennt man im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum die Bildung von  $\text{dippNacNacMgN}(\text{SiMe}_3)_2$ , was durch einen Vergleich mit Literaturdaten bestätigt werden kann.<sup>[66]</sup> Ansonsten werden lediglich die Signale der Ausgangsverbindungen detektiert. Es ist außerdem ein schwarzer Niederschlag zu beobachten, was wiederum auf die Ausbildung von elementarem Germanium schließen lässt.



Schema 25: Umsetzung von **2** mit  $(\text{dippNacNacMg})_2$ .

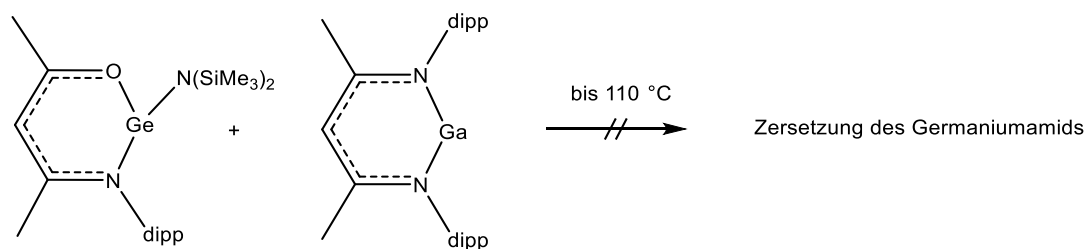
Man kann also sicher sagen, dass der  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Rest auf das Magnesium übertragen wurde und es wie schon im Falle der homoleptischen Amidverbindung  $\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  ab  $60^\circ\text{C}$  zu einer Spaltung der Ge-N-Bindung kommt. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind noch weitere neue Signale zu sehen, die dem chelatisierenden Liganden zugeordnet werden könnten.

Zudem wurde **(PrisoMg)<sub>2</sub>** mit  $\text{L}^4\text{GeN}(\text{SiMe}_3)_2$  umgesetzt, da **(PrisoMg)<sub>2</sub>** ein erhöhtes Reduktionspotential durch eine Verminderung des sterischen Anspruches des Liganden am Magnesiumatom aufweist, wie von *Jones et al.* beschrieben wurde.<sup>[5]</sup> Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung werden bei RT nur die Signale der Edukte detektiert. Wird die Reaktionslösung jedoch auf  $60^\circ\text{C}$  erwärmt, zeigt sich eine Veränderung. Auffällig ist die Ausbildung eines Singulets bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 0.12$  ppm, was auf einen  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Liganden am Magnesiumatom hinweisen, aber auch auf die Bildung von Hexamethyldisilazan zurückzuführen sein könnte. Für das  $\text{PrisoMgN}(\text{SiMe}_3)_2$  würde man zusätzlich mindestens drei neue Dupletts für die Methylgruppen der  $^i\text{Pr}$ -Reste am Stickstoff sowie an beiden dipp-Resten erwarten sowie die Ausbildung von mindestens zwei Septetts für die Methinprotonen der  $^i\text{Pr}$ -Reste. Bei  $60^\circ\text{C}$  treten im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum neue Signale auf, die den erwarteten entsprechen. Offenkundig wird die Ge-N-Bindung ab einer Temperatur von  $60^\circ\text{C}$  aktiviert und es bildet sich analog zur Reduktion mit  $\text{dippNacNacMg}$  die entsprechende  $\text{Mg}(\text{II})$ -Verbindung  $\text{PrisoMgN}(\text{SiMe}_3)_2$ . Zudem bildet sich elementares Germanium, was sich in einer Dunkelfärbung der Reaktionslösung äußert.



**Schema 26:** Vermuteter Reaktionsverlauf bei der Umsetzung von **2** mit **(PrisoMg)<sub>2</sub>**.

Führt man die Reaktion zum Vergleich mit  $\text{dippNacNacGa}$  durch, zeigt sich bis zu einer Temperatur von  $110^\circ\text{C}$  keine Umsetzung.



**Schema 27:** Umsetzung von **2** mit  $\text{dippNacNacGa}$ .

Als neues Signal ist lediglich ein Singulett bei einer Verschiebung von 0.13 ppm zu sehen, was vermutlich ebenfalls auf die Bildung von Hexamethyldisilazan als Zersetzungsprodukt der Germaniumverbindung zurückzuführen ist. Die übrigen Resonanzen sind wiederum den Edukten zuzuordnen.

Setzt man **2** mit  $\text{dippNacNacAl}$  um, so zeigt sich erneut kein eindeutiges Bild. Im aufgenommen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum werden keine Eduktsignale mehr detektiert, jedoch ist eine recht unübersichtliche Menge an Signalen entstanden, die nicht eindeutig zugeordnet werden können. Offenkundig findet eine Reaktion statt, wobei höchstwahrscheinlich keine vollständige Reduktion zum elementaren Germanium stattfindet, da keine Metallbildung erfolgt. Alle Versuche, Kristalle aus der Lösung zu erhalten, waren jedoch nicht erfolgreich. Daher können die entstandenen Produkte nicht weiter charakterisiert werden.

### Schlussfolgerung

Im Falle der Umsetzungen mit  $\text{L}^1\text{SnN}(\text{SiMe}_3)_2$  kommt es mit  $\text{Mg(I)}$  als Reduktionsmittel zur Übertragung des chelatisierenden  $\beta$ -Ketiminatliganden vom Zinn- auf das Magnesiumatom. Eine Reduktion mit der analogen  $\text{Ga(I)}$ -Verbindung ist nicht erfolgreich, es kommt lediglich bei erhöhten Temperaturen zur Zersetzung des Zinneduktes. Der Einsatz des  $\text{Al(I)}$ -Reduktionsmittels führt ebenfalls nicht zu identifizierbaren Produkten. Ähnliche Ergebnisse wurden bei den Reaktionsversuchen mit der Germaniumverbindung erhalten:  $(\text{dippNacNacMg})_2$  und  $(\text{PrisoMg})_2$  haben gegenüber der  $\text{Ge-N}$ -Bindung die höchsten Reduktionspotentiale im Vergleich mit den Gruppe 13-Verbindungen. Es konnte ebenfalls gezeigt werden, dass  $\text{dippNacNacAl}$  im Vergleich zu  $\text{dippNacNacGa}$  das stärkere Reduktionsmittel ist. Tabelle 5 fasst die Ergebnisse zusammen.

**Tabelle 5: Übersicht der Reduktionsreaktionen von  $L^1\text{SnN}(\text{SiMe}_3)_2$  und  $L^4\text{GeN}(\text{SiMe}_3)_2$ .**

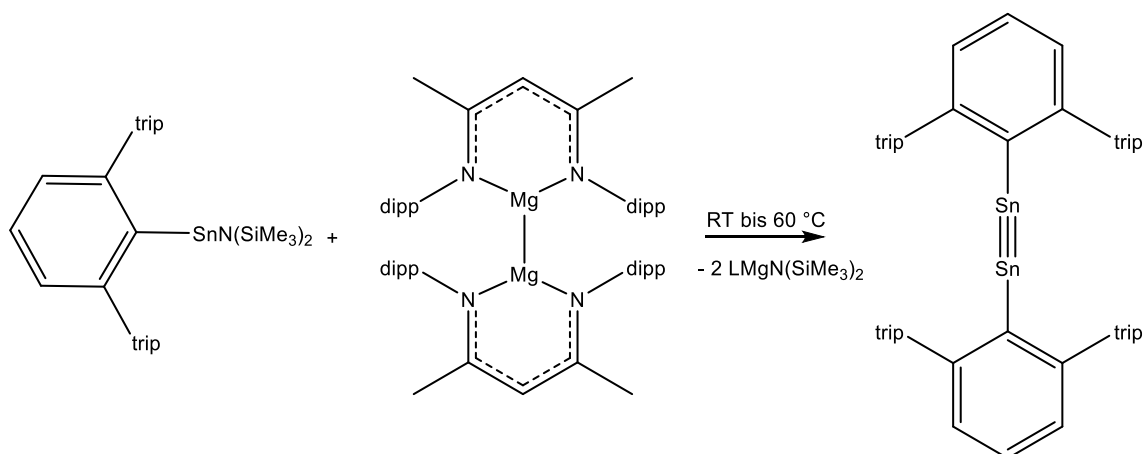
	$(\text{dippNacNacMg})_2$	$(\text{PrisoMg})_2$	$\text{dippNacNacGa}$	$\text{dippNacNacAl}$
$L^1\text{SnN}(\text{SiMe}_3)_2$	✓(RT)	—	✗(60 °C)	(✓)(RT)
$L^4\text{GeN}(\text{SiMe}_3)_2$	✓(RT)	✓(60 °C)	✗(110 °C)	(✓)(RT)

Im Falle der Reduktionsreaktionen mit  $(\text{dippNacNacMg})_2$  zeigt sich ein Unterschied im Reaktionsverlauf zwischen der Germanium- und der Zinnspezies. Die Zinnverbindung **3** reagiert bereits bei Raumtemperatur unter Übertragung des chelatisierten Liganden auf das Magnesiumzentrum, während in der Reaktion mit der analogen Germaniumverbindung **2** der einfach koordinierte  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Ligand übertragen wird.

### 3.1.3 Reduktion von $\text{C}_6\text{H}_3$ -2,6-trip<sub>2</sub> $\text{SnN}(\text{SiMe}_3)_2$

Als weitere asymmetrische Verbindung mit einer zu aktivierenden E-N-Bindung wurde das  $\text{C}_6\text{H}_3$ -2,6-trip<sub>2</sub> $\text{SnN}(\text{SiMe}_3)_2$  (trip =  $\text{C}_6\text{H}_2$ -2,4,6-*i*-Pr<sub>3</sub>) durch äquimolare Umsetzung von  $(\text{Et}_2\text{O})\text{-LiC}_6\text{H}_3$ -2,6-trip<sub>2</sub> mit  $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  in guten Ausbeuten unter leichter Abweichung von der Literaturvorschrift<sup>[70]</sup> synthetisiert und mit den beiden Reduktionsmitteln  $(\text{dippNacNacMg})_2$  und  $\text{dippNacNacGa}$  umgesetzt.

Die Reduktion von  $\text{C}_6\text{H}_3$ -2,6-trip<sub>2</sub> $\text{SnN}(\text{SiMe}_3)_2$  mit  $(\text{dippNacNacMg})_2$  verläuft bei Raumtemperatur langsam (2d) unter Bildung von  $\text{dippNacNacMgN}(\text{SiMe}_3)_2$ , dessen Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eindeutig zu erkennen sind. Führt man die Reaktion bei 60 °C durch, wurden bereits nach 3 h etwa 50 % des  $\text{dippNacNacMg}$  umgesetzt, was an dem Auftreten eines Triplet-Signals im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei 3.98 ppm sowie eines Dupletts bei 8.73 ppm sichtbar wird (siehe Abbildung 26). Diese neuen Signale belegen die Bildung  $\text{C}_6\text{H}_3$ -2,6-trip<sub>2</sub> $\text{Sn}$ -Dimers mit einer Sn-Sn-Dreifachbindung (Schema 28). Auch die tiefgrüne dunkle Farbe ist ein Hinweis auf dessen Vorliegen in der Reaktionslösung.<sup>[70]</sup> Im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum kann dagegen kein neues Signal detektiert werden, was ebenfalls mit den Literaturangaben übereinstimmt.<sup>[70]</sup>



Schema 28: Umsetzung von  $\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-trip}_2\text{SnN}(\text{SiMe}_3)_2$  mit  $(\text{dipp})_2\text{NacNacMg}_2$ .

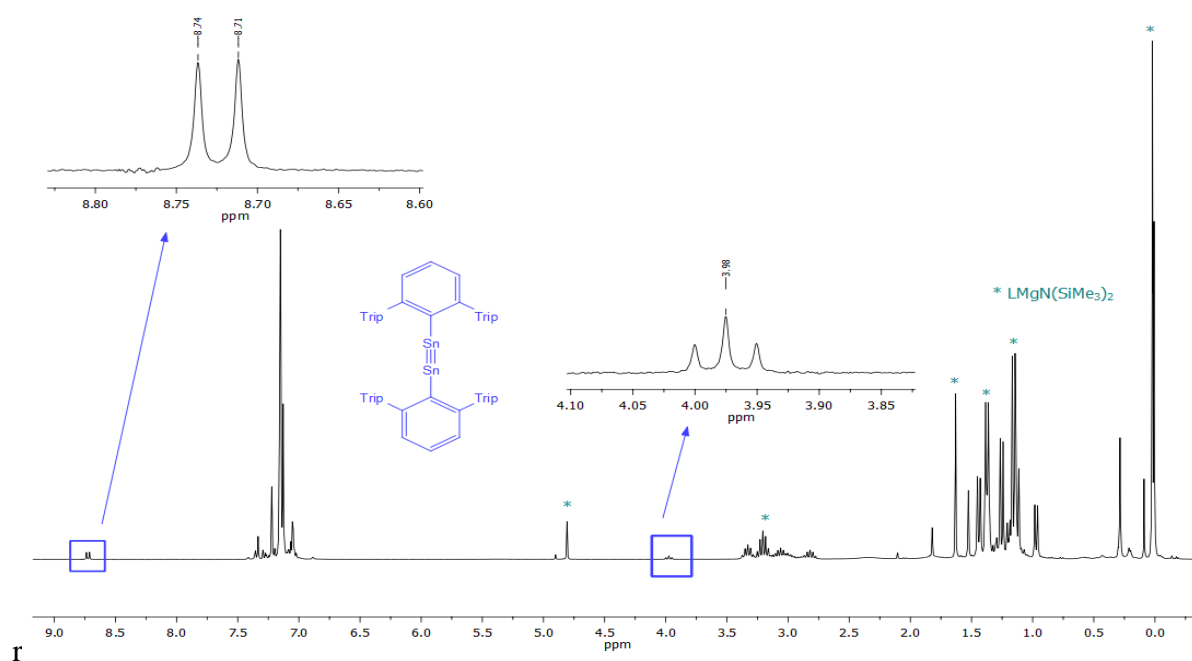


Abbildung 26: *In-situ*  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktion von  $\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-trip}_2\text{SnN}(\text{SiMe}_3)_2$  mit  $(\text{dipp})_2\text{NacNacMg}_2$ .

Nach Extraktion mit Pentan und anschließender Kristallisation bei  $-30^\circ\text{C}$  wurden Kristalle des gebildeten  $(\text{dipp})_2\text{NacNacMgN}(\text{SiMe}_3)_2$  isoliert. Abbildung 27 zeigt das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum.

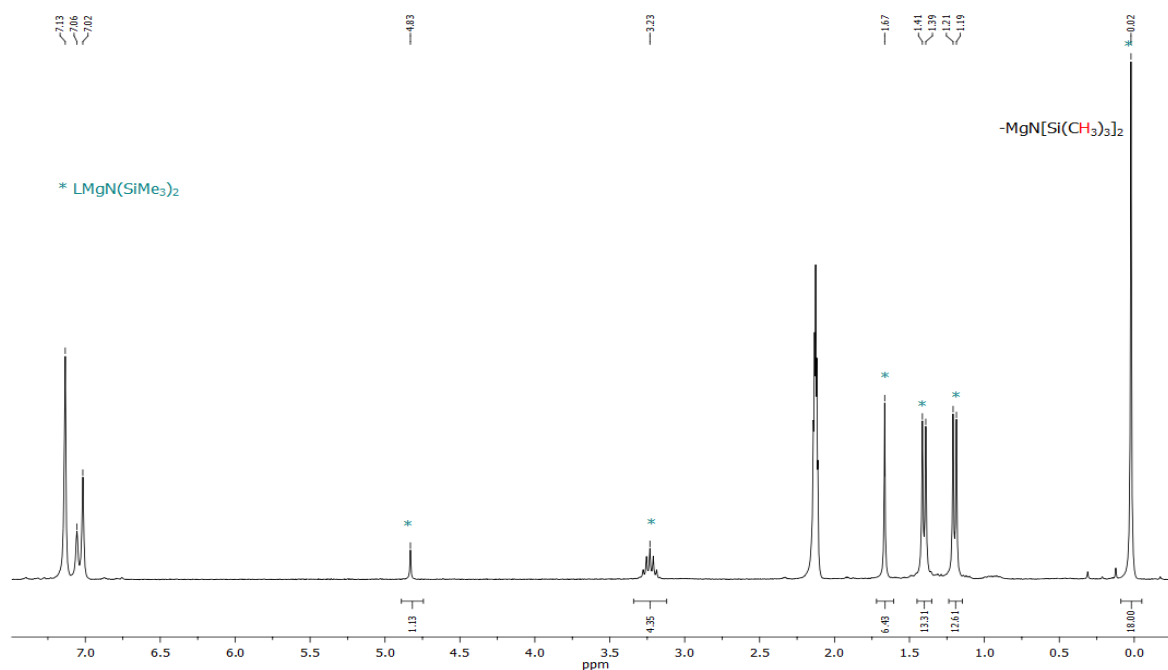


Abbildung 27:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{dippNacNacMgN}(\text{SiMe}_3)_2$  in Toluol- $d_8$ .

Aus einer konzentrierten Lösung der abfiltrierten Reaktionslösung in *n*-Pentan wurden hellgelbe Kristalle bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten, die röntgenographisch untersucht wurden.  $\text{dippNacNacMgN}(\text{SiMe}_3)_2$  kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $\text{P2}_1/\text{n}$  mit vier Molekülen pro Elementarzelle.

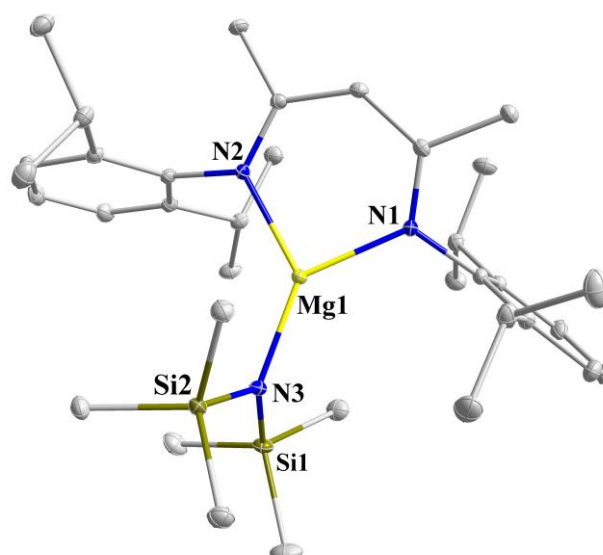


Abbildung 28: Molekülstruktur von  $\text{dippNacNacMgN}(\text{SiMe}_3)_2$ .



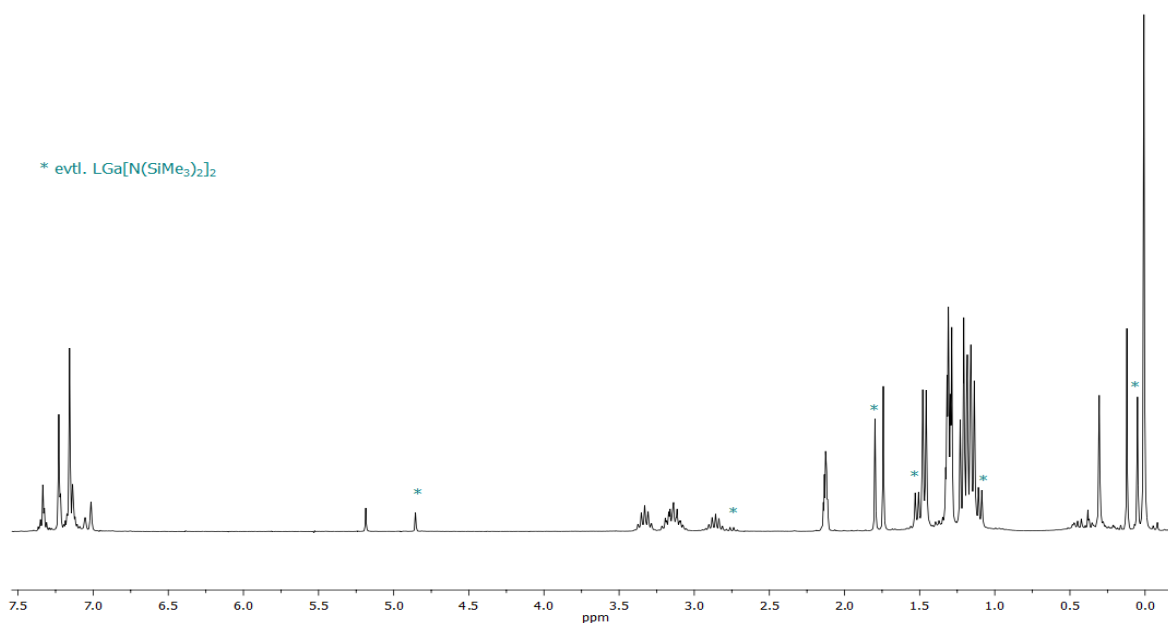
Die Wasserstoffatome werden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Verbindung konnte bereits 2003 von *Gibson et al.* durch Umsetzung von  $\text{dippNacNacMg}(n\text{-Bu})$  mit dem entsprechenden Amin  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$  unter Eliminierung von *n*-Butan dargestellt werden.<sup>[69]</sup>

**Tabelle 6:** Vergleich mit den Literaturwerten<sup>[66]</sup> für  $\text{dippNacNacMgN}(\text{SiMe}_3)_2$ .

	Gemessene Werte	Literaturwerte <sup>[66]</sup>
	<b>Bindungslänge [Å]</b>	
Mg1-N1	2.011(9)	2.017(2)
Mg1-N2	2.041(9)	2.021(2)
	<b>Bindungswinkel [°]</b>	
N1-Mg1-N2	95.09(37)	95.15(7)
N3-Mg1-N1	133.78(40)	133.57(7)
N3-Mg1-N2	131.06(41)	131.28(7)

Die Verbindung kristallisiert nicht, wie in der Literatur beschrieben, im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ , sondern im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die Geometrie um das Magnesiumzentrum ist verzerrt trigonal-planar. Da die gemessene Struktur mit der in der CSD-Datenbank bereits vorhandenen Struktur hinreichend übereinstimmt (siehe Tabelle 6), wird die Struktur an dieser Stelle nicht weiter diskutiert.

Versucht man  $\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-trip}_2\text{SnN}(\text{SiMe}_3)_2$  mit  $\text{dippNacNacGa}$  zu reduzieren, zeigt sich keine Bildung des  $[2,6\text{-trip-C}_6\text{H}_2\text{Sn}]_2$ -Dimers. Es kommt dagegen ab einer Temperatur von 70 °C zur Metallabscheidung was auf eine sukzessive Zersetzung der Zinnverbindung hinweist. Im Spektrum ist ein neues  $\text{dippNacNac}$  Muster zu sehen, was vermutlich auf die Ausbildung von  $\text{dippNacNacGa}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  zurückzuführen ist, jedoch nicht mit Sicherheit bestätigt werden kann.



**Abbildung 29:** *In-situ*  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von  $\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-trip}_2\text{SnN}(\text{SiMe}_3)_2$  mit  $^{\text{dipp}}\text{NacNacGa}$ .

Da sich Ge-N-Bindungen in den analogen Verbindungen, wie zuvor gezeigt, deutlich schwieriger aktivieren lassen und die Sn-N-Bindung im  $\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-trip}_2\text{SnN}(\text{SiMe}_3)_2$  erst langsam bei erhöhten Temperaturen reagiert, wurde auf den Vergleich verzichtet.

### Schlussfolgerung

Es konnte erneut gezeigt werden, dass die Mg(I)-Verbindung im Vergleich zur Ga(I)-Verbindung ein stärkeres Reduktionspotential aufweist. Die Sn-N-Bindung kann selektiv durch die Mg(I)-Verbindung aktiviert werden und es kommt erneut zur Übertragung des Stickstoffliganden auf das Magnesiumatom. Auch der Temperaturbereich entspricht dem zuvor ermittelten. Die Zinn-Kohlenstoff-Bindung hingegen bleibt unter den vorliegenden Bedingungen erhalten. Hier ergibt sich nun auch ein erster Vergleich zwischen den beiden vorliegenden Bindungen (E-N und E-C). Die E-C-Bindung ist deutlich schwerer zu aktivieren. Auf diesen Umstand geht Kapitel 3.3 dieser Arbeit genauer ein.

$^{\text{dipp}}\text{NacNacGa}$  ist erst ab einer Temperatur von  $70\text{ }^\circ\text{C}$  unter (eventuell gleichzeitiger) Zersetzung der Sn(II)-Verbindung in der Lage, den Stickstoffliganden vom Zinn zu abstrahieren. Die Sn-C-Bindung wird auch von  $^{\text{dipp}}\text{NacNacGa}$  nicht angegriffen.

Tabelle 7: Übersicht der Reduktionsreaktionen von  $\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-trip}_2\text{SnN}(\text{SiMe}_3)_2$ 

	$(^{\text{dipp}}\text{NacNacMg})_2$	$^{\text{dipp}}\text{NacNacGa}$
$\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-trip}_2\text{SnN}(\text{SiMe}_3)_2$	✓ (RT bis 60 °C)	(✓) (ab 70 °C)

## 3.2 Aktivierung von Sn/Ge-Stickstoff- und Sn/Ge-Halogenid-Bindungen

Nachdem gezeigt werden konnte, dass einfache Sn/Ge-N-Bindungen, je nach Reduktionsmittel, gespalten werden können, wird nun der Effekt eines chelatisierenden Liganden mit flexiblem Koordinationsverhalten mit mehreren Sn/Ge-N-Bindungen untersucht. Im Vergleich dazu soll die Auswirkung auf eine relativ schwache Sn/Ge-Halogenid-Bindung als weiterer Ligand untersucht werden. Hierzu gibt es in der Literatur einige Beispiele (siehe 1.2), in denen Mg(I)-Verbindungen zur Aktivierung von E-Halogenid-Bindungen genutzt werden. Nun soll ermittelt werden, inwiefern die Anwesenheit einer leicht zu spaltenden E-Halogenid-Bindung ( $E = \text{Ge/Sn}$ ) den Reaktionsverlauf beeinflusst. Auch hier werden die Reduktionsreaktionen in einem äquimolaren Verhältnis bezogen auf die Metallzentren durchgeführt, sofern nicht anders beschrieben.

### 3.2.1 Reduktion von $\text{HB}(\text{pz})_3\text{SnCl}$ und $\text{HB}(\text{pz}^*)_3\text{GeCl}$

Tris(pyrazolyl)boratkomplexe von Zinn/Germanium wurden durch äquimolare Umsetzung von  $\text{K}[\text{HB}(\text{pz})_3]$  bzw.  $\text{K}[\text{HB}(\text{pz}^*)_3]$  ( $\text{pz} = \text{Pyrazol}$ ,  $\text{pz}^* = 3,5\text{-Me}_2\text{-Pyrazol}$ ) mit  $\text{SnCl}_2$  oder  $\text{GeCl}_2$  unter leichter Abwandlung der Literaturvorschrift<sup>[71]</sup> bei 80-90 °C synthetisiert und mit den beiden Reduktionsmitteln ( $^{\text{dipp}}\text{NacNacMg}$ )<sub>2</sub> sowie  $^{\text{dipp}}\text{NacNacGa}$  umgesetzt.

Die Reaktion des  $\text{HB}(\text{pz})_3\text{SnCl}$  mit ( $^{\text{dipp}}\text{NacNacMg}$ )<sub>2</sub> verläuft bereits ab einer Temperatur von etwa -40 °C unter Bildung eines schwarzen Niederschlages, was erneut auf die vollständige Reduktion der Zinnverbindung hinweist. Wie ein Vergleich mit den Literaturdaten bestätigt, zeigt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum die Bildung von  $^{\text{dipp}}\text{NacNacSnCl}$  eindeutig an (Abbildung 30).<sup>[68]</sup> Auch die Bildung von  $[\text{HB}(\text{pz})_3]_2\text{Mg}$  kann mittels Literaturvergleich bestätigt werden<sup>[72]</sup>.

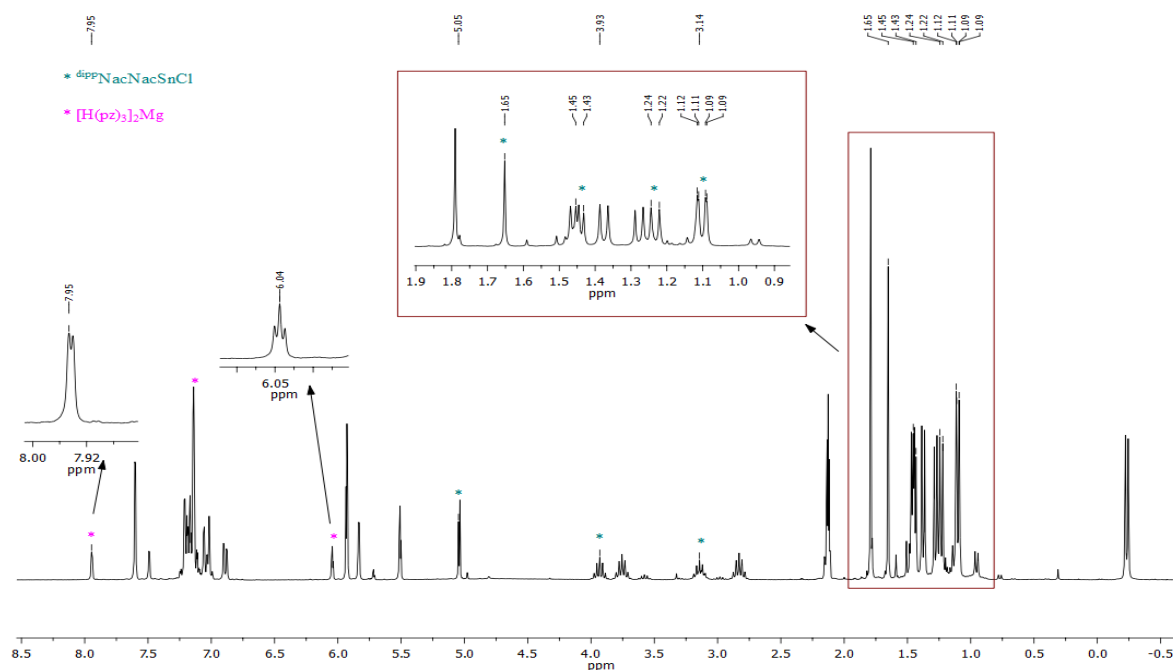
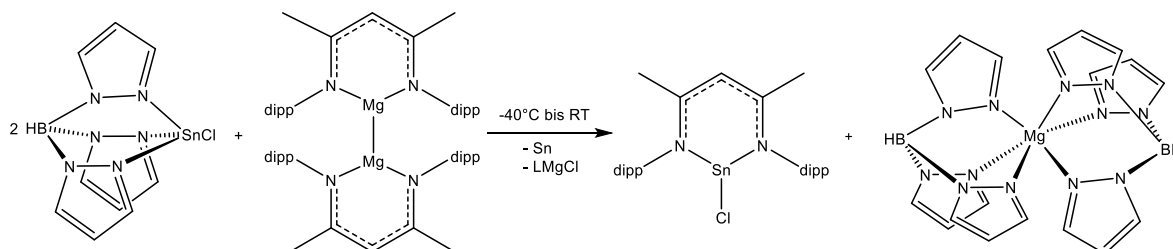


Abbildung 30: *In-situ*  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von  $\text{HB}(\text{pz})_3\text{SnCl}$  mit  $(\text{dippNacNacMg})_2$ .

Neben den deutlich sichtbaren Resonanzen bei chemischen Verschiebungen von 6.04 ppm (Triplett) und 7.95 ppm (Duplett) ist das dritte zu erwartende Signal bei 7.15 ppm vom Lösungsmittelsignal überlagert. Da noch ein weiteres  $\text{dippNacNac}$  Signalmuster, sowie die Bildung von Sn-Metall zu erkennen ist, wird davon ausgegangen, dass sich ebenfalls  $\text{dippNacNacMgCl}$  bildet. Im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum konnte bei einer chemischen Verschiebung von  $-224$  ppm nur ein Signal detektiert werden, was laut Literatur<sup>[68]</sup> der erwarteten Resonanz von  $\text{dippNacNacSnCl}$  entspricht. Es kommt demnach bei der Umsetzung neben der Reduktion zum Zinnmetall, wie bereits zuvor beobachtet, zum Austausch der Liganden des Zinn- und des Magnesiumatoms.



Schema 29 : Umsetzung von  $\text{HB}(\text{pz})_3\text{SnCl}$  mit  $(\text{dippNacNacMg})_2$ .

Aus der Reaktionslösung wurden bei  $-30$  °C leicht gelblich bis farblose Kristalle isoliert. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse zeigt die Bildung eines Co-Kristallisats aus  $\text{dippNacNacSnCl}$  und  $[\text{HB}(\text{pz})_3]_2\text{Mg}$  (Abbildung 31).

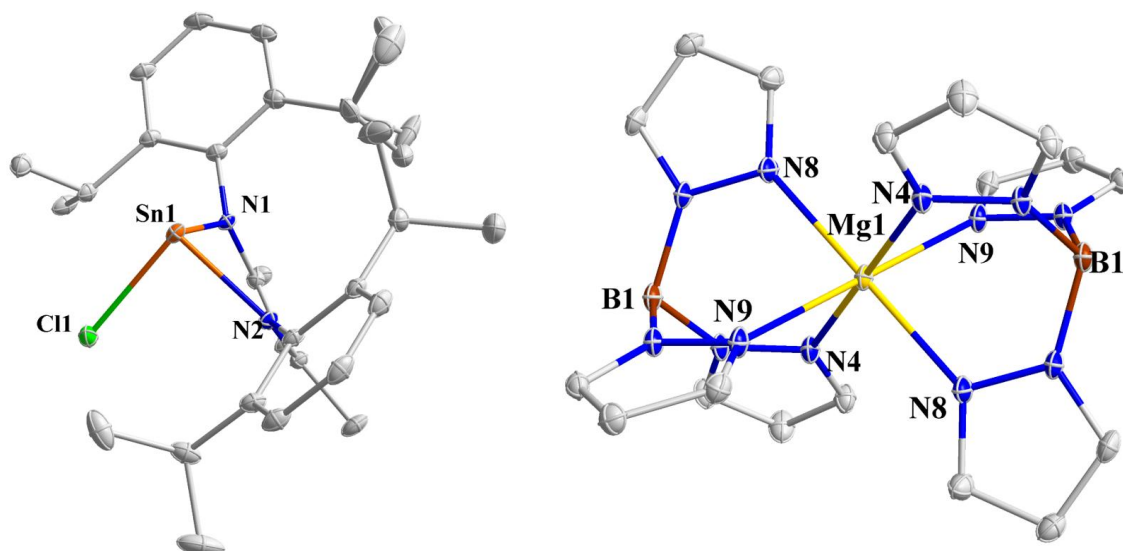


Abbildung 31: Molekülstruktur des Co-Kristallisates.

Wasserstoffatome werden zur übersichtlicheren Abbildung nicht dargestellt.

[HB(pz)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Mg konnte bereits 1993 von *Shiro et al.* durch Reaktion des Kaliumsalzes des Tris(pyrazolyl)liganden K[HB(pz)<sub>3</sub>] mit MgCl<sub>2</sub> erhalten werden.<sup>[72]</sup> Tabelle 8 vergleicht einige wichtige Bindungslängen und -winkel der in der Literatur dokumentierten Daten mit der Struktureinheit des [HB(pz)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Mg aus dem Co-Kristallisat.

Tabelle 8: Vergleich mit den Literaturdaten<sup>[72]</sup> für [HB(pz)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Mg.

	Gemessene Werte	Literaturwerte <sup>[72]</sup>
	<b>Bindungslänge [Å]</b>	
Mg1-N8	2.161(15)	2.149(3)
Mg1-N4	2.166(15)	2.190(4)
Mg1-N9	2.178(17)	2.214(4)
	<b>Bindungswinkel [°]</b>	
N8-Mg1-N9	83.99(56)	81.70(1)
N9-Mg1-N9#	180.00	180.00

Die Verbindung kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einem Molekül und einem Lösungsmittelmolekül pro Elementarzelle. Das Magnesiumatom weist eine trigonal-verzerrt oktaedrische Umgebung auf, mit beiden Liganden in tridentater Koordination. Im Unterschied zu den Literaturdaten für die isolierte [HB(pz)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Mg Struktur

sind alle drei Mg-N-Bindungen im vorliegenden Co-Kristallinat fast gleich lang. Im Falle der Bindungswinkel wurden jeweils die kleinsten und größten Winkel angegeben und gegenübergestellt, die von einer N-Mg-N-Bindung aufgespannt werden. Dabei weicht der minimale Wert etwas von den Literaturdaten ab. Man erkennt also generell für die Magnesiumverbindung nur einen leichten Einfluss der Molekülstruktur durch die Anwesenheit von  $\text{dippNacNacSnCl}$  in der Kristallstruktur. Auch die Molekülstruktur von  $\text{dippNacNacSnCl}$  bleibt im Vergleich zur isoliert kristallisierten Verbindung, die 2001 von *Roesky et al.*<sup>[68]</sup> publiziert wurde, weitestgehend erhalten (siehe Tabelle 9).

**Tabelle 9: Vergleich mit den Literaturdaten<sup>[68]</sup> für  $\text{dippNacNacSnCl}$ .**

	Gemessene Werte	Literaturwerte <sup>[68]</sup>
	<b>Bindungslänge [Å]</b>	
Sn1-N1	2.177(15)	2.185(2)
Sn1-N2	2.181(14)	2.180(2)
Sn1-Cl1	2.495(6)	2.473(9)
	<b>Bindungswinkel [°]</b>	
N1-Sn1-N2	84.72(52)	85.21(8)
N1-Sn1-Cl1	90.98(43)	90.97(6)
N2-Sn1-Cl1	90.86(44)	93.47(6)

Die Bindungslänge der Sn1-Cl1-Bindung ist von 2.473(9) auf 2.495(6) Å leicht gestreckt und der Bindungswinkel zwischen N2-Sn1-Cl1 ist von 93.47 auf 90.86° etwas gestaucht im Vergleich zur in der Literatur vorliegenden Struktur. Diese Unterschiede sind jedoch minimal und es kann demnach auch hier geschlussfolgert werden, dass der Einfluss des noch in der Struktur vorliegenden  $[\text{HB}(\text{pz})_3]_2\text{Mg}$  auf die Bindungsverhältnisse und die räumliche Anordnung des  $\text{dippNacNacSnCl}$  gering ist.

Setzt man  $\text{HB}(\text{pz})_3\text{SnCl}$  mit  $\text{dippNacNacGa}$  um, wird ab einer Temperatur von etwa 25 °C eine Reaktion beobachtet, wobei es zur Bildung von Zinnmetall kommt. Die Reaktionslösung zeigt bei RT folgendes  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 32).

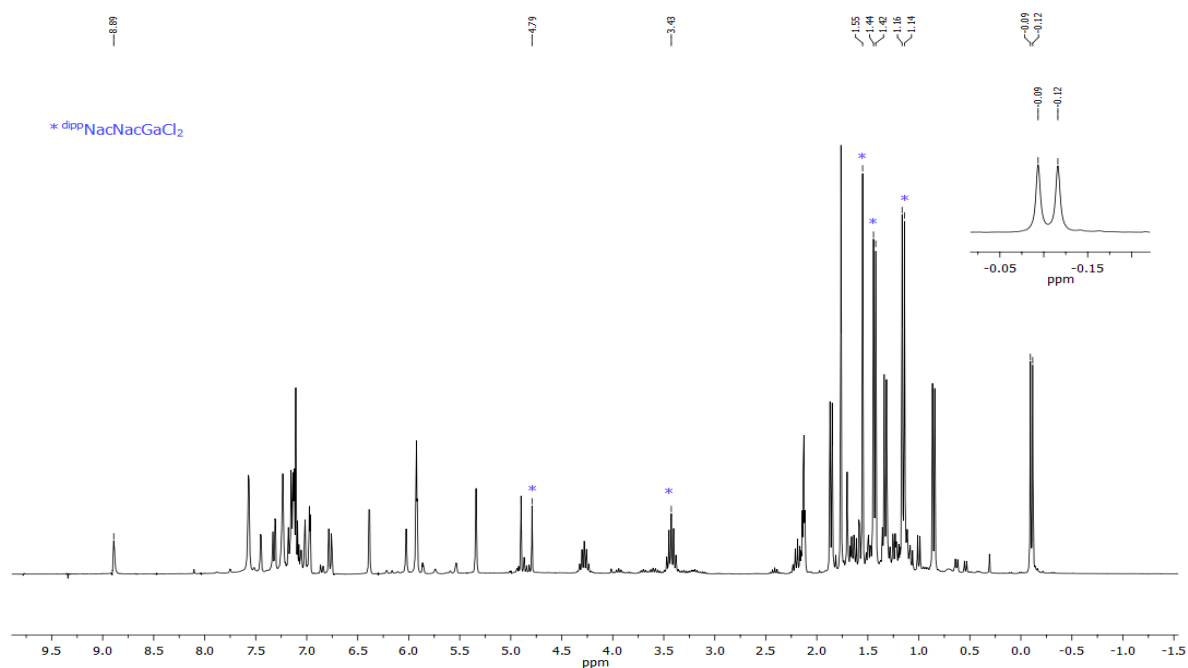
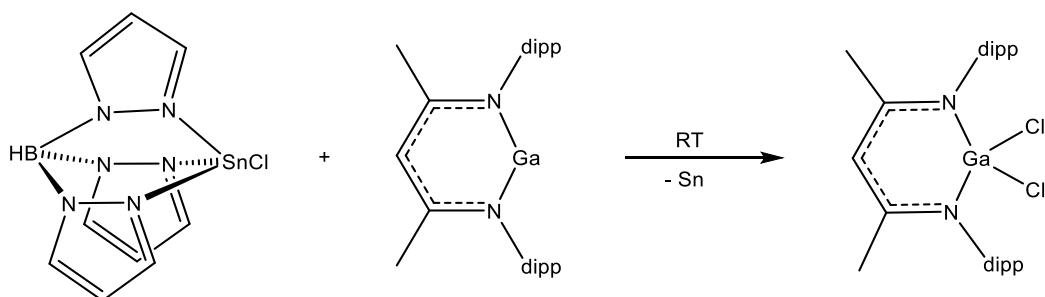


Abbildung 32: *In-situ*  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von  $\text{HB}(\text{pz})_3\text{SnCl}$  mit  $\text{dipppNacNacGa}$ .

Es sind keine Eduktsignale mehr vorhanden und es bildet sich analog zur Reaktion mit  $(\text{dipppNacNacMg})_2$  ein auffälliges Duplett im negativen Verschiebungsbereich, was jedoch nicht zugeordnet werden kann. Das Spektrum zeigt eindeutig die Bildung von  $\text{dipppNacNacGaCl}_2$ , während weitere Signale mit  $\text{dipppNacNac}$  Muster nicht eindeutig zugeordnet werden können. Im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum entsteht ein neues Signal bei  $-907$  ppm, jedoch konnten im Rahmen dieser Arbeit keine weiteren Produkte isoliert und eindeutig charakterisiert werden.



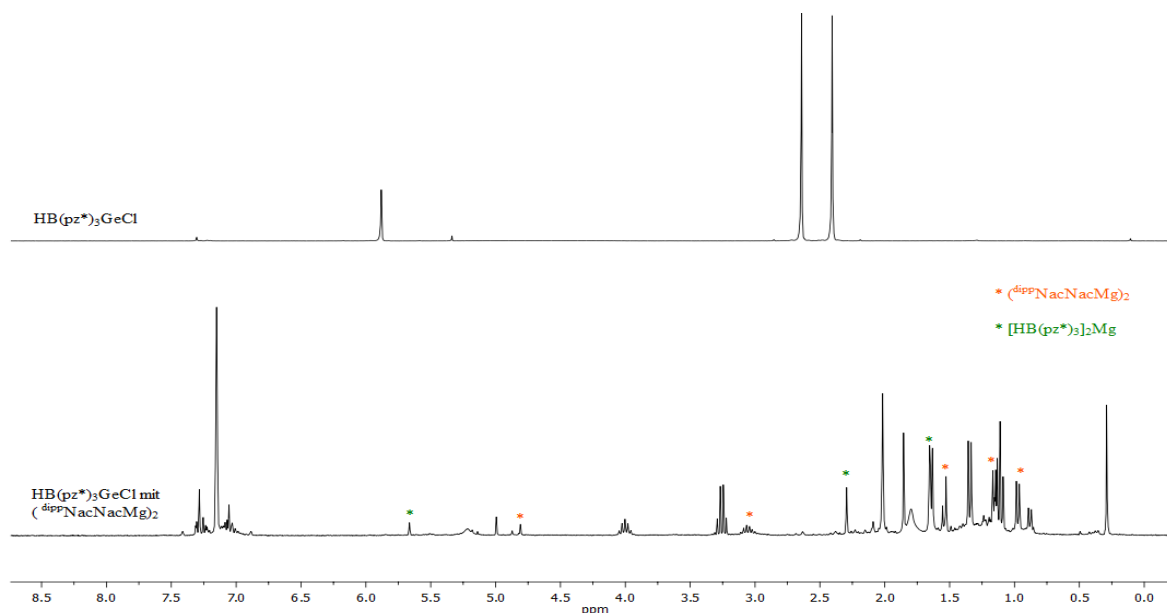
Schema 30: Reaktion von  $\text{HB}(\text{pz})_3\text{SnCl}$  mit  $\text{dipppNacNacGa}$ .

### Reduktion von $\text{HB}(\text{pz}^*)_3\text{GeCl}$

Setzt man die analoge Germaniumverbindung mit zwei zusätzlichen Methylgruppen an den Pyrazolringen ( $\text{HB}(\text{pz}^*)_3\text{GeCl}$ ) mit  $(\text{dipppNacNacMg})_2$  bei  $-30$  °C bis RT um, wird  $\text{HB}(\text{pz}^*)_3\text{GeCl}$  vollständig verbraucht, was sich aus dem Verschwinden der beiden



charakteristischen Singulett der Methylgruppen bei 2.41 ppm und 2.64 ppm schlussfolgern lässt.



**Abbildung 33:** *In-situ*  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von  $\text{HB}(\text{pz}^*)_3\text{GeCl}$  mit  $(^{\text{dipp}}\text{NacNacMg})_2$ .

Neben den Signalen von nicht reagiertem  $(^{\text{dipp}}\text{NacNacMg})_2$  entstehen neue Peaks u. a. mit  $^{\text{dipp}}\text{NacNac}$  Aufspaltung. Aufgrund der Anzahl der Signale wird davon ausgegangen, dass entweder ein Produktgemisch vorhanden ist oder die Symmetrie des Liganden in der neu entstandenen Verbindung gebrochen ist. Durch einen Vergleich mit den Literaturdaten kann die Bildung von  $[\text{HB}(\text{pz}^*)_3]_2\text{Mg}$  bestätigt werden, was die Resonanzen bei 1.65 ppm, 2.29 ppm und bei 5.66 ppm (in Abbildung 33 grün markiert) darlegen. Aus der Lösung konnten Kristalle erhalten werden, die bestätigen, dass es erneut zu einer Übertragung des Tris(pyrazolyl)boratliganden auf das Magnesium kommt, wie bereits bei der Umsetzung mit  $\text{HB}(\text{pz})_3\text{SnCl}$  beschrieben.

Hier bildet sich jedoch kein Co-Kristallisat, sondern  $[\text{HB}(\text{pz}^*)_3]_2\text{Mg}$  kristallisiert nach drei Tagen bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  aus der Reaktionslösung als farblose, zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle aus.

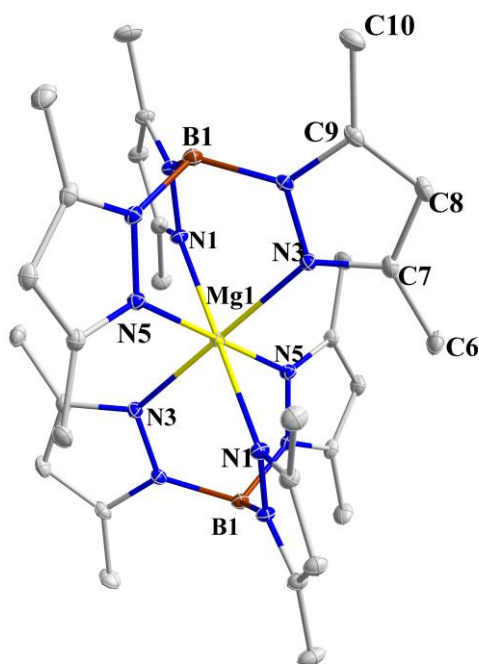


Abbildung 34: Molekülstruktur des  $[\text{HB}(\text{pz}^*)]_2\text{Mg}$ .

Die Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Verbindung kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einem Molekül und einem Lösungsmittelmolekül pro Elementarzelle. Die Magnesiumverbindung konnte bereits 1990 von *Parkin et al.* durch eine Ligandenumverteilungsreaktion ähnlich dem Schlenk-Gleichgewicht mit zwei Äquivalenten  $\text{HB}(\text{pz}^*)_3\text{MgR}$  ( $\text{R} = \text{Alkyl}$ ) dargestellt werden.<sup>[73]</sup> Tabelle 10 vergleicht eine Auswahl an relevanten Bindungswinkeln und -längen.

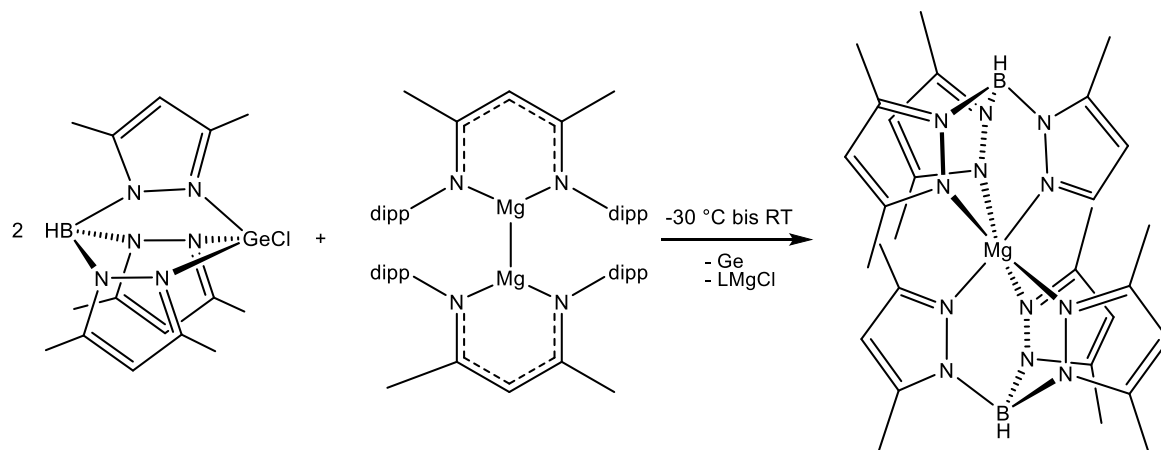
Tabelle 10: Vergleich der Daten von  $[\text{HB}(\text{pz}^*)]_2\text{Mg}$  mit den Literaturwerten.<sup>[73]</sup>

	Gemessene Werte	Literaturwerte <sup>[73]</sup>
	<b>Bindungslänge [Å]</b>	
Mg1-N1	2.198(8)	2.197(3)
Mg1-N3	2.173(8)	2.169(2)
Mg1-N5	2.191(8)	2.192(2)
	<b>Bindungswinkel [°]</b>	
N3-Mg1-N5	84.60(30)	85.6(1)
N1#-Mg1-N1	179.9(29)	180.0

Die Umgebung des zentralen Magnesiumatoms lässt sich als trigonal verzerrt-okteadrisch beschreiben mit den beiden Liganden in einer gestaffelten Orientierung zueinander. Beide

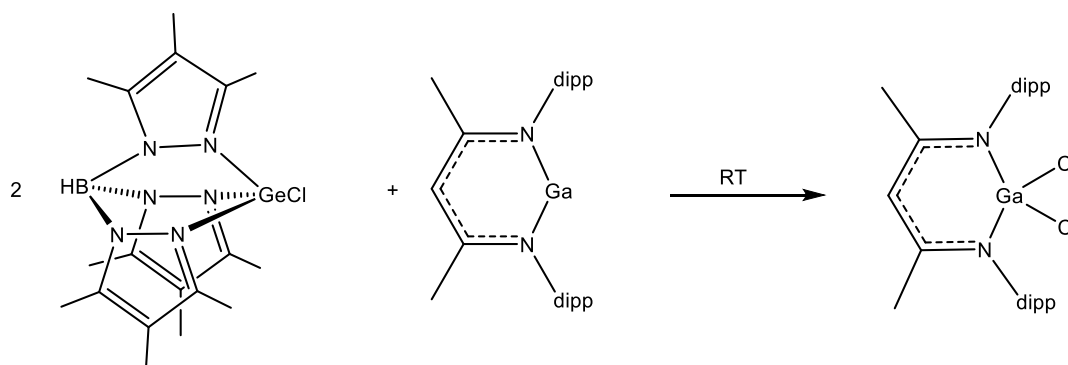
Liganden sind in einem tridentaten Bindungsmodus an das Magnesium gebunden. Da die Werte der gemessenen Struktur gut mit der bereits in der CSD-Datenbank vorhandenen übereinstimmen, wird diese hier nicht weiter diskutiert.

Da ab einer Temperatur von etwa  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  die Ausbildung eines schwarzen Feststoffes beobachtet wurde, kann davon ausgegangen werden, dass sich elementares Germanium bildet. Außerdem ist die Entstehung von  $\text{dippNacNacMgCl}$  zu vermuten.



**Schema 31:** Umsetzung  $\text{HB}(\text{pz}^*)_3\text{GeCl}$  mit  $(\text{dippNacNacMg})_2$ .

Setzt man  $\text{HB}(\text{pz}^*)_3\text{GeCl}$  mit  $\text{dippNacNacGa}$  um, kommt es bis zu einer Temperatur von  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu keiner sichtbaren Reaktion. Ab dieser Temperatur wird im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum analog zur Umsetzung mit  $\text{HB}(\text{pz})_3\text{SnCl}$  die Bildung von  $\text{dippNacNacGaCl}_2$  beobachtet.



**Schema 32:** Umsetzung  $\text{HB}(\text{pz}^*)_3\text{GeCl}$  mit  $\text{dippNacNacGa}$ .

### Schlussfolgerung

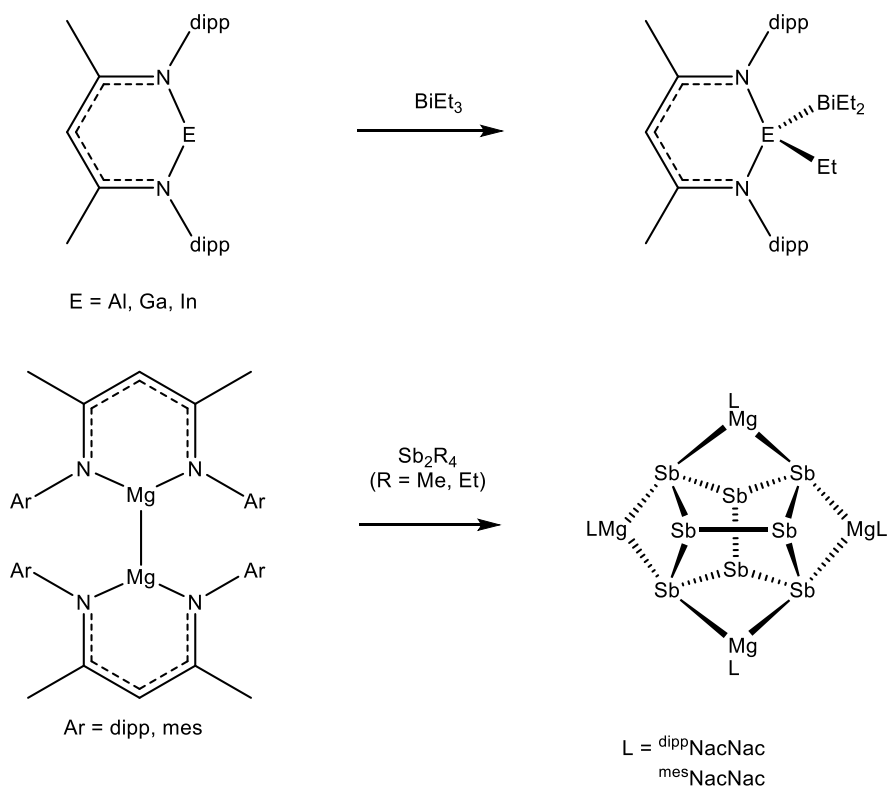
Im Falle der Reduktion mit der Ga(I)-Verbindung wird, im Gegensatz zur Reaktion mit der Mg(I)-Verbindung, die Sn-Halogenid-Bindung vom Reduktionsmittel gespalten und das Chlorid anstelle des HB(pz)<sub>3</sub>-Restes auf das Galliumzentrum übertragen. Es kommt nicht, wie bei der Umsetzung mit der Magnesiumverbindung, zu einem Transfer des Liganden. Hier zeigt sich ein Unterschied im Reaktionsverhalten zwischen den beiden Reduktionsmitteln.

**Tabelle 11: Zusammenfassung der Reduktionsreaktionen von HB(pz)<sub>3</sub>SnCl und HB(pz\*)<sub>3</sub>GeCl.**

	( <sup>dipp</sup> NacNacMg) <sub>2</sub>	<sup>dipp</sup> NacNacGa
<b>HB(pz)<sub>3</sub>SnCl</b>	✓ (ab –40 °C)	✓ (RT)
<b>HB(pz*)<sub>3</sub>GeCl</b>	✓ (ab –30 °C)	✓ (ab 60 °C)

### 3.3 Aktivierung von Sn/Ge-Kohlenstoff-Bindungen

Als weiterer Schritt sollen Sn/Ge-C-Bindungen hinsichtlich einer Aktivierung durch verschiedene niedervalente Hauptgruppenreduktionsmittel (Mg(I), Ga(I), Al(I)) untersucht werden. Hierzu gibt es in der Literatur bisher keine Beispiele. Vorarbeiten von *Schulz et al.* zeigen, dass Bi-C- und Sb-C-Bindungen durch die hier untersuchten niedervalenten Hauptgruppenmetallreduktionsmittel aktiviert werden können. So führt die Umsetzung von  $\text{BiEt}_3$  mit  $\text{dippNacNacE}$  ( $\text{E} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ ) unter einer oxidativen Addition am Metallzentrum zum  $\text{dippNacNacE}(\text{BiEt}_2)\text{Et}$  (siehe Schema 33, oben), welches sich, wie bereits in Kapitel 1.3 beschrieben, im Falle von Al und Ga zum  $\text{dippNacNacE}(\text{Et})_2$  zersetzt unter Eliminierung von  $(\text{BiEt})_x$ .<sup>[23]</sup> Die Antimonalkyle  $\text{Sb}_2\text{Me}_4$  und  $\text{Sb}_2\text{Et}_4$  reagieren unter Spaltung aller Sb-C-Bindungen mit  $(\text{dippNacNacMg})_2$  und  $(\text{mesNacNacMg})_2$  zu  $\text{Sb}_8$ -Clustern (siehe Schema 33, unten).<sup>[13]</sup>



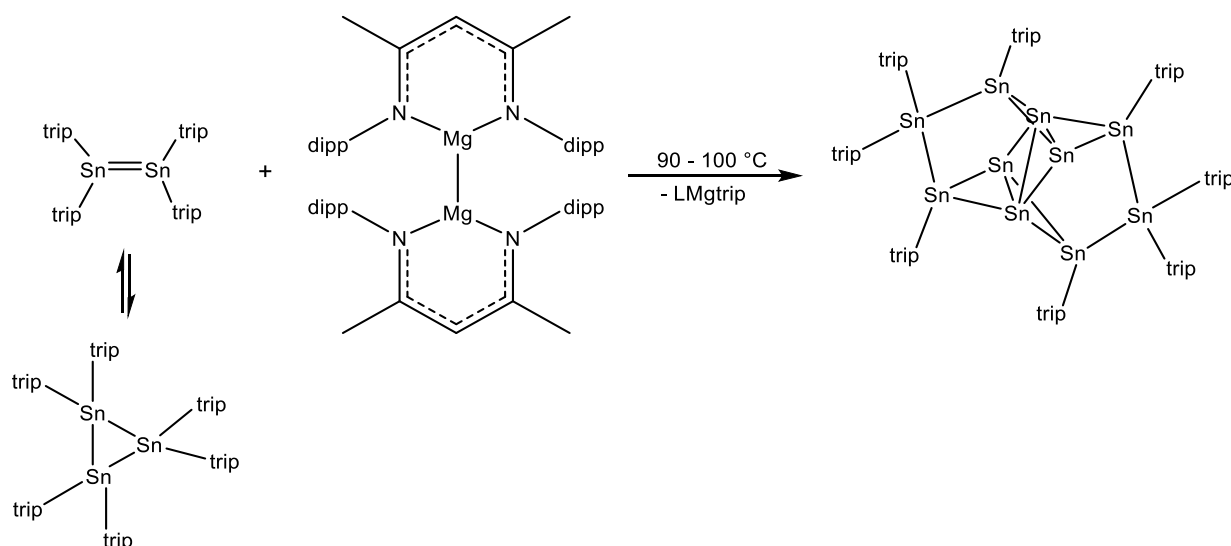
Schema 33: Aktivierung von Sb-C- und Bi-C-Bindungen mit  $(\text{LMg})_2$  und  $\text{LE}$ .<sup>[13,23]</sup>

### 3.3.1 Reduktion von Sntrip<sub>2</sub> und Getrip<sub>2</sub>

Zunächst wurden die beiden homoleptischen Zinn(II)- und Germanium(II)-Aryl Verbindungen Sntrip<sub>2</sub> sowie Getrip<sub>2</sub> unter leichter Abwandlung zur Literatur<sup>[74]</sup> hergestellt. Die anschließenden Reduktionsreaktionen erfolgten im Verhältnis 1:1 (bezogen auf die Metalle), sofern nicht anders beschrieben.

#### Reduktion von Sntrip<sub>2</sub>

Setzt man Sntrip<sub>2</sub> mit (<sup>dipp</sup>NacNacMg)<sub>2</sub> um, so ist bis zu einer Temperatur von etwa 90 °C keine Umsetzung zu beobachten. Dies ist vermutlich auf das Vorliegen der Zinnverbindung als Trimer zurückzuführen. Dies steht im Gleichgewicht mit dem Dimer, welches ab etwa 90 °C überwiegt.<sup>[74]</sup> Bei einer Temperatur von 90-100 °C färbt sich die zu Beginn tiefrote Lösung mit der Zeit intensiv violett. Diese Farbe ist auf die Bildung eines metalloiden Sn<sub>10</sub>trip<sub>8</sub> Clusters (**8**) zurückzuführen.



**Schema 34:** Umsetzung Sntrip<sub>2</sub> mit (<sup>dipp</sup>NacNacMg)<sub>2</sub> zum Zinncluster Sn<sub>10</sub>trip<sub>8</sub> (**8**).

Tiefrote bis violette Einkristalle von **8**, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, konnten aus einer konzentrierten Lösung in *n*-Hexan nach Lagerung bei -30 °C für sechs Tage erhalten werden.

Verbindung **8** kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einem Molekül und zwei Molekülen Methylcyclohexan in der Elementarzelle.

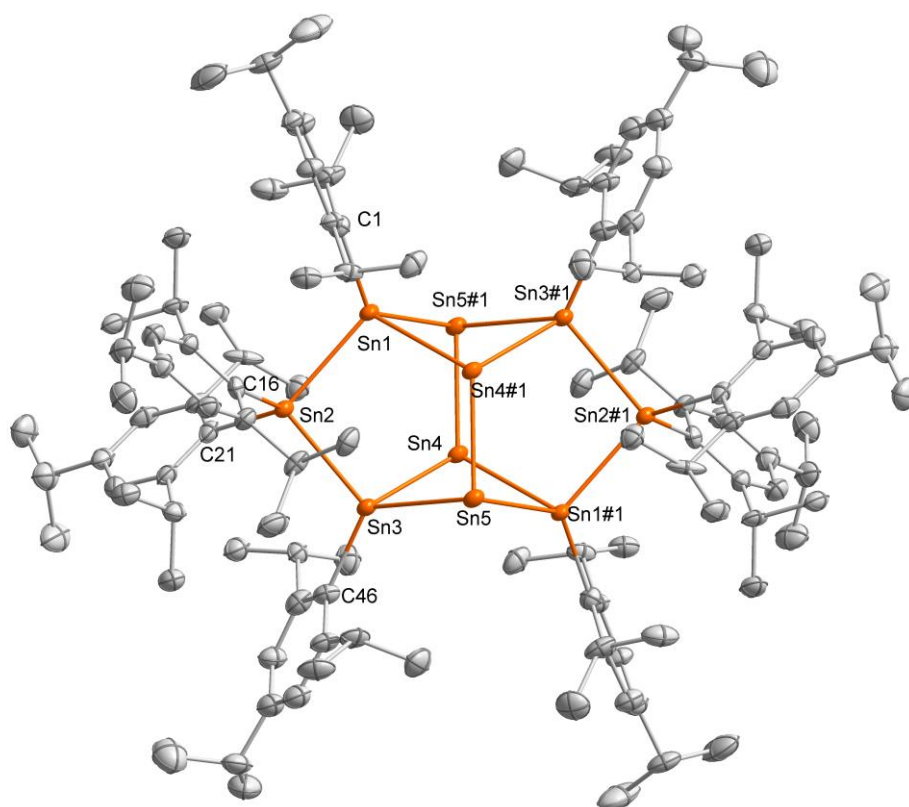
Abbildung 35: Molekülstruktur des  $\text{Sn}_{10}\text{trip}_8$  Clusters (8).

Tabelle 12: Übersicht wichtiger Bindungslängen und Bindungswinkel von 8.

	Bindungslänge [Å]		Bindungswinkel [°]
Sn1-Sn2	2.857(9)	Sn4#1-Sn1-Sn2	99.15(2)
Sn2-Sn3	2.857(8)	Sn4#1-Sn1-Sn5#1	71.91(2)
Sn3-Sn4	2.806(9)	Sn2-Sn1-Sn5#1	114.86(3)
Sn3-Sn5	2.885(9)	Sn3-Sn2-Sn1	98.03(2)
Sn4-Sn1#1	2.824(9)	Sn4-Sn3-Sn2	101.40(2)
Sn4-Sn5	3.354(10)	Sn4-Sn3-Sn5	72.20(2)
Sn4-Sn4#1	3.263(9)	Sn2-Sn3-Sn5	114.56(3)
Sn4-Sn5#1	2.875(8)	Sn3-Sn4-Sn1#1	100.43(3)
Sn5-Sn1#1	2.888(9)	Sn3-Sn4-Sn5#1	120.17(3)
Sn5-Sn5#1	5.328(11)	Sn1#1-Sn4-Sn5#1	121.80(3)
Sn1-C1	2.208(8)	Sn3-Sn4-Sn4#1	81.55(3)
Sn2-C31	2.199(8)	Sn1#1-Sn4-Sn4#1	82.75(2)

Sn2-C16	2.199(8)	Sn5#1-Sn4-Sn4#1	65.89(2)
Sn3-C46	2.192(8)	Sn4#1-Sn5-Sn3	87.39(2)
		Sn4#1-Sn5-Sn1#1	88.93(2)
		Sn3-Sn5-Sn1#1	97.09(3)

Die Wasserstoffatome werden nicht dargestellt. Der Sn<sub>10</sub>-Kern in **8** beinhaltet vier „nackte“ Sn(0)-Atome (Sn4, Sn5 und Äquivalente #1:  $-x$ ,  $-y+1$ ,  $-z$ ), die eine Rautenstruktur bilden. Diese wird überdacht von einer Kette aus drei Sn-Atomen an jeder Seite. Alternativ kann die Struktur auch als zwei Fünfringe gesehen werden, die sich eine Kante teilen oder als eine Art Schmetterlingsstruktur aus zwei an den Ecken miteinander verbundenen Vierringen (über Sn2 und Sn2#). Zwei Sn-Atome (Sn2, Sn2#) sind noch an zwei trip-Liganden gebunden und nehmen somit eine formale Oxidationsstufe von +II an. Die übrigen vier Sn-Atome (Sn1, Sn1#, Sn3, Sn3#) tragen nur einen Liganden und können daher als Sn(I) betrachtet werden. Die Struktur des Sn<sub>10</sub>-Kerns von **8** unterscheidet sich von den bisher für solche Sn<sub>10</sub> Cluster berichteten Strukturen.  $\{\text{Sn}_{10}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_4\}^{2-}$ <sup>[61]</sup>,  $\{\text{Sn}_{10}\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_4\}^{2-}$ <sup>[59]</sup>,  $\{\text{Sn}_{10}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_5\}^{-}$ <sup>[58]</sup>,  $\text{Sn}_{10}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_6$ <sup>[75]</sup> zeigen jeweils verzerrte, zentaurische Polyedergeometrien mit einer kubischen Seite und einer ikosaedrischen Seite. Dies steht in Übereinstimmung mit analogen Ge<sub>10</sub>- und Pb<sub>10</sub>-Clustern wie z. B.  $(\text{Na}_6[\text{Ge}_{10}\{\text{Fe}(\text{CO}_4)\}_8] \cdot 18\text{THF})$ <sup>[76]</sup> and  $(\text{Pb}_{10}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_6)$ <sup>[77]</sup>. Die Struktur von **8** unterscheidet sich ebenfalls von dem größeren Zinncluster  $\text{Sn}_{15}[\text{N}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{SiMe}_3)]_6$ , welcher eine raumzentrierte Anordnung der 15 Zinnatome aufweist.<sup>[62]</sup> Es wurden jedoch bereits über Kanten verbundene Fünfringe sowie schmetterlingsartige Vierringe als Struktur motive in den metalloiden Germaniumclustern  $\text{Ge}_{18}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_6$ <sup>[64]</sup> und  $\text{Ge}_{14}[\text{Ge}(\text{SiMe}_3)_3]_5\text{Li}_3(\text{THF})_6$ <sup>[78]</sup> berichtet.

Die Sn-Sn-Bindungslängen im verzerrt schmetterlingsartigen Ring von **8** unterscheiden sich deutlich. Die Sn3-Sn4- (2.806(9) Å) und Sn4-Sn1#1-Bindungen (2.824(9) Å) sind die kürzesten Sn-Sn-Bindungen, die im Cluster beobachtet werden, während Sn3-Sn5 (2.885(9) Å) und Sn1-Sn5#1 (2.8884(9) Å) die längsten Sn-Sn-Bindungen sind. Die Werte der Bindung zwischen den Sn(II) und Sn(I) Atomen (Sn1-Sn2 2.857(9), Sn2-Sn3 2.857(8) Å) befinden sich dazwischen. Die trans-annulare Sn4-Sn5-Bindung (3.354(10) Å) innerhalb des schmetterlingsartigen Ringes sowie die Sn4-Sn4#1-Bindung zwischen diesen Ringen (3.263(9) Å) überschreiten deutlich die Summe der Kovalenzradien (2.80 Å)<sup>[79]</sup>, sind jedoch kürzer als die van-der-Waals Radien (4.34 Å)<sup>[80]</sup>. Im Gegensatz dazu ist der Sn5-Sn5#1-



Abstand (5.328(11) Å) deutlich zu lang, um als attraktive Wechselwirkung gedeutet werden zu können. Die Sn-Sn-Bindungslänge in Sn<sub>10</sub> zentaurischen Polyedern befinden sich typischerweise im Bereich von 2.90 bis 2.95 Å für den kubischen Teil und 2.95 bis 3.05 Å für den ikosaedrischen Teil, während für den ähnlichen Sn<sub>6</sub>trip<sub>6</sub> Cluster Sn-Sn-Bindungslängen zwischen 2.799(4) und 3.572(4) Å gemessen wurden.<sup>[49]</sup> Vergleichbare Sn-Sn-Bindungslängen wurden auch in anderen Sn<sub>8</sub>, Sn<sub>9</sub>, Sn<sub>15</sub> und Sn<sub>17</sub> Clustern detektiert.<sup>[30,47,60,62]</sup> Der interatomare Abstand von metallischem Zinn liegt im Vergleich dazu bei 3.022 und 3.181 Å.<sup>[81]</sup>

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des entstandenen Sn<sub>10</sub>-Clusters ist in Abbildung 36 dargestellt.

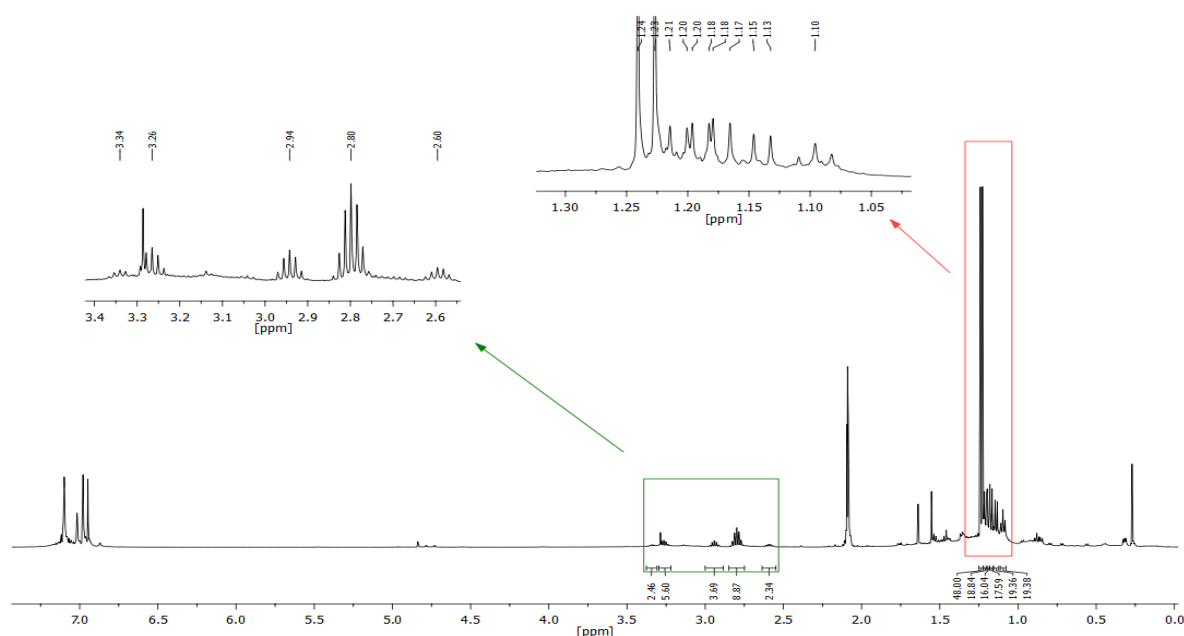


Abbildung 36: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Sn<sub>10</sub>trip<sub>8</sub> Clusters (8).

Das Spektrum ist relativ komplex und demonstriert die eingeschränkte Drehbarkeit der trip-Liganden und die damit einhergehende gebrochene Symmetrie der Liganden. Es ergeben sich fünf Septetts für die Methinprotonen der <sup>i</sup>Pr-Gruppen im erwarteten Verschiebungsbereich von 2.55 bis 3.40 ppm. Außerdem können mehrere, sich überlagernde Dupletts im Bereich von 1.05 bis 1.25 ppm detektiert werden, die den Methylgruppen der <sup>i</sup>Pr-Reste am Liganden entsprechen. Die temperaturabhängige <sup>1</sup>H-NMR Analyse (siehe Abbildung 37 und Abbildung 38) zwischen –80 und +110 °C weist auf ein dynamisches Verhalten der Verbindung hin, einzelne Resonanzen können jedoch nicht eindeutig zugewiesen werden.

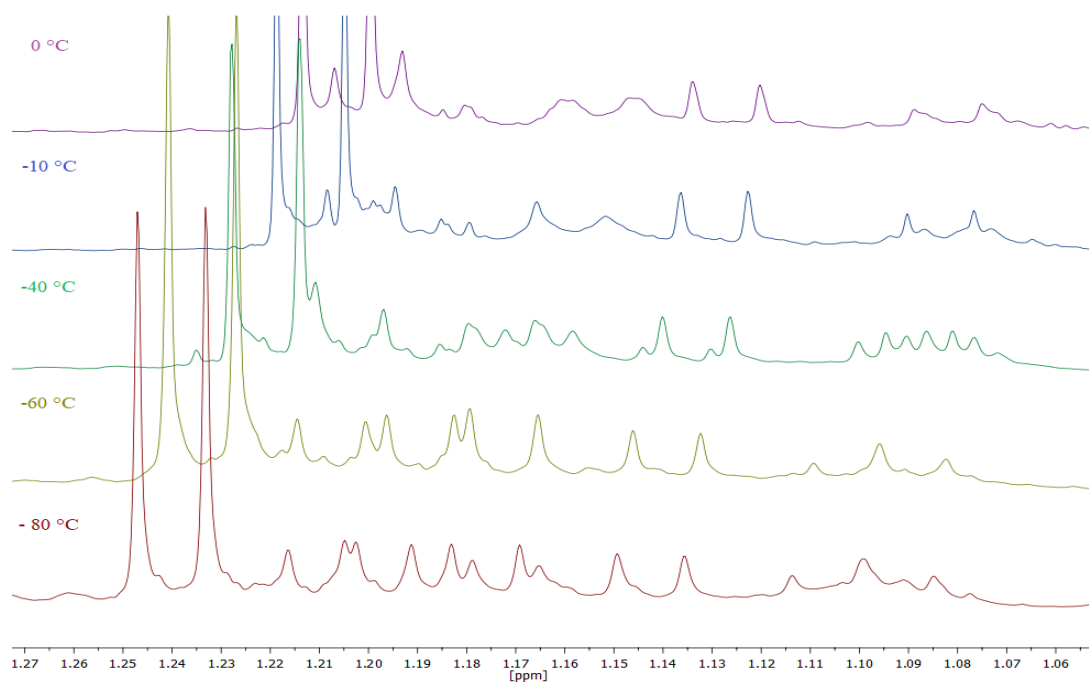


Abbildung 37: Temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von 8.

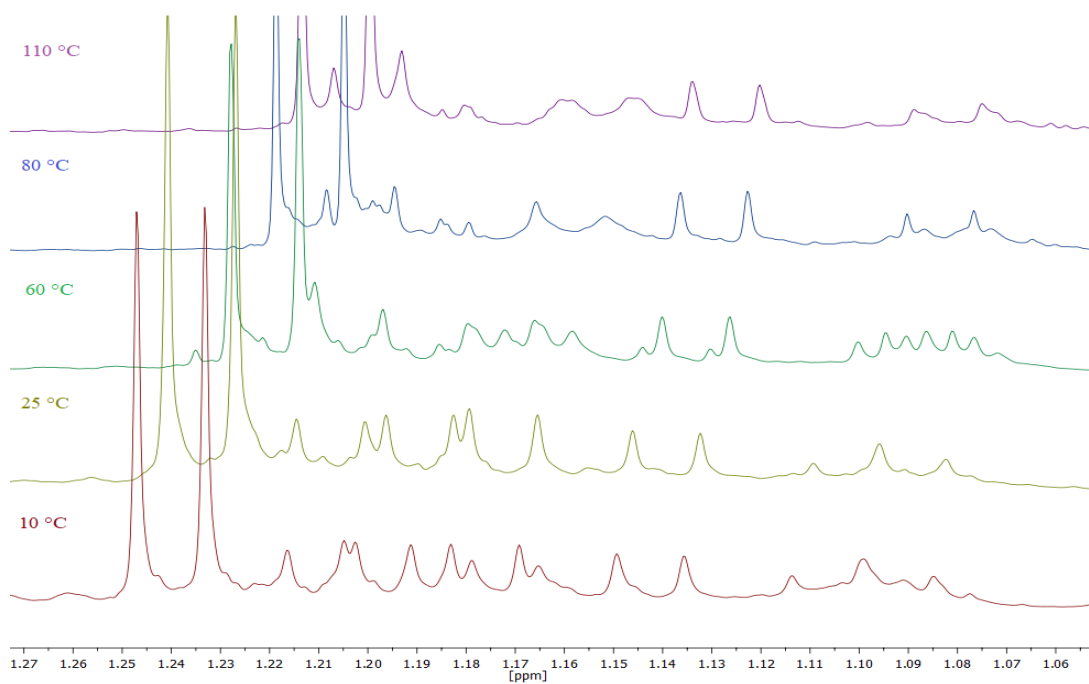
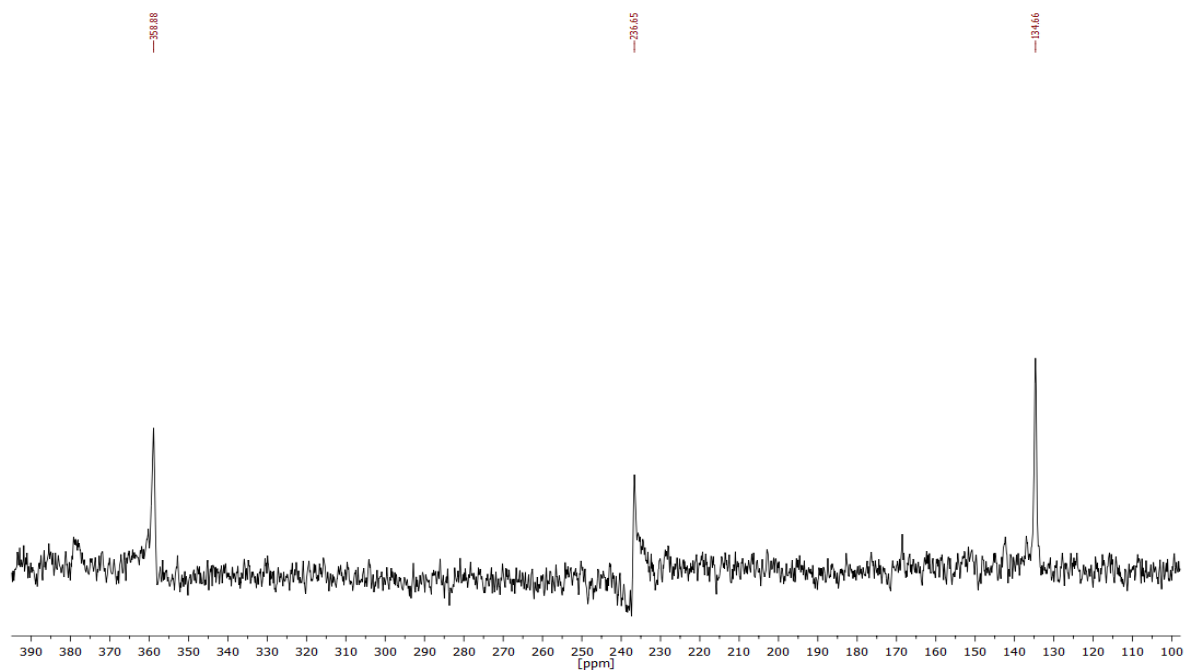


Abbildung 38: Temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von 8.

Das  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 39) zeigt drei Resonanzen bei 134.7, 236.7 und 358.9 ppm, was auf drei magnetisch nicht äquivalente Zinnatome hindeutet.



**Abbildung 39:**  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum des  $\text{Sn}_{10}\text{trip}_8$  Clusters (8).

Die Signale sind im Vergleich zur Eduktverbindung tieffeldverschoben.  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Resonanzen können in der Regel für metalloide Clusterverbindungen nicht detektiert werden. Lediglich *Power et al.* berichten von  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Verschiebungen eines  $\text{Sn}_7(2,6\text{-dipp}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_2$  (419.5, 529.7 ppm)<sup>[63]</sup> und  $\text{Sn}_8(2,6\text{-mes}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_4$  Clusters (483.1, 751.7 ppm)<sup>[47]</sup>, welche in vergleichbaren Bereichen liegen.

In Übereinstimmung mit der tief roten bis violetten Farbe des Clusters zeigt das UV/VIS Spektrum eine Absorptionsbande bei etwa 540 nm (Abbildung 40).

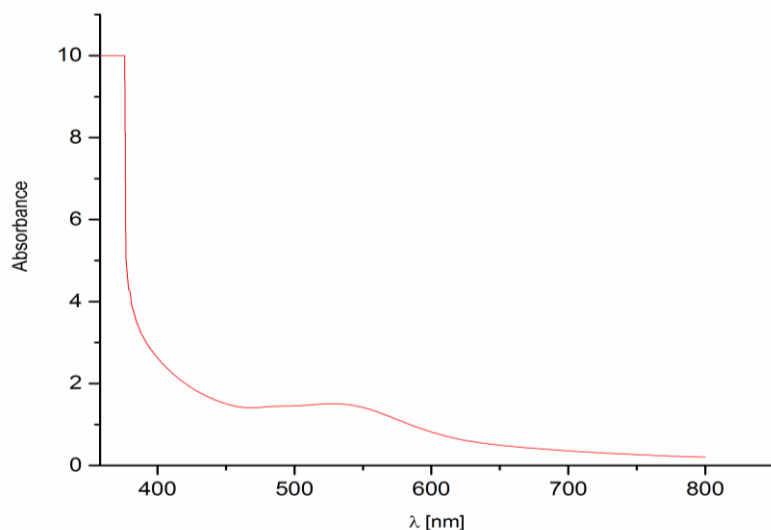


Abbildung 40: UV/VIS Spektrum des  $\text{Sn}_{10}\text{trip}_8$  Clusters (8).

Der Reaktionsverlauf wurde mittels *in-situ* NMR Aufnahmen verfolgt.

Nimmt man nach 6 h ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung auf, zeigt sich folgendes Bild:

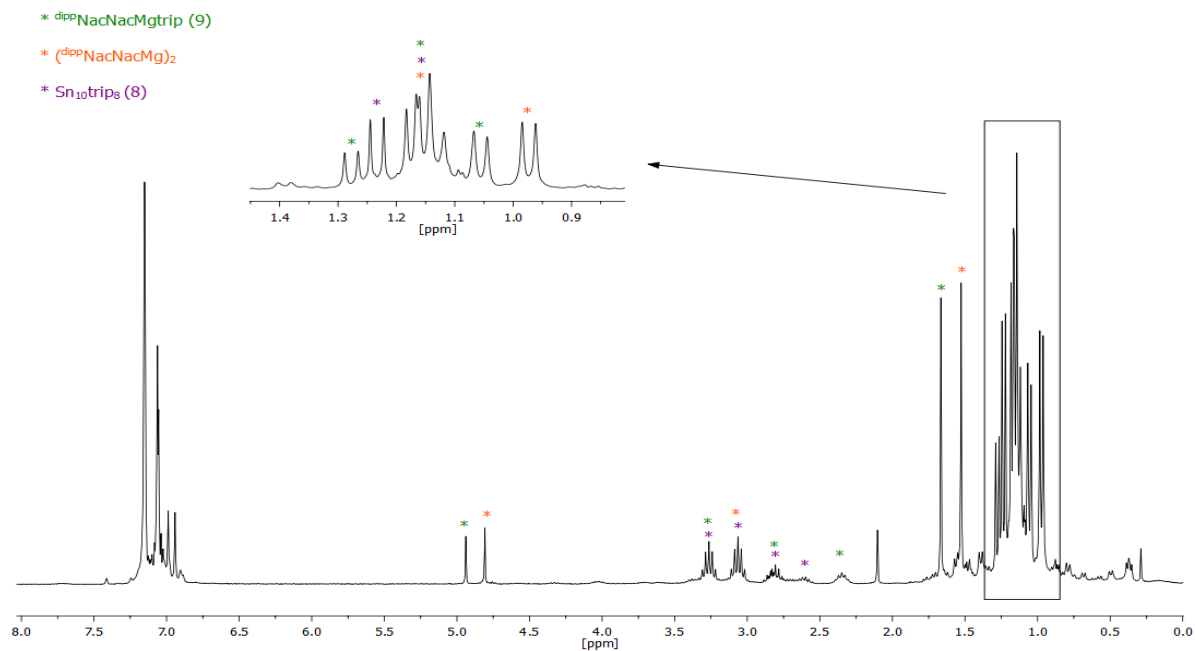
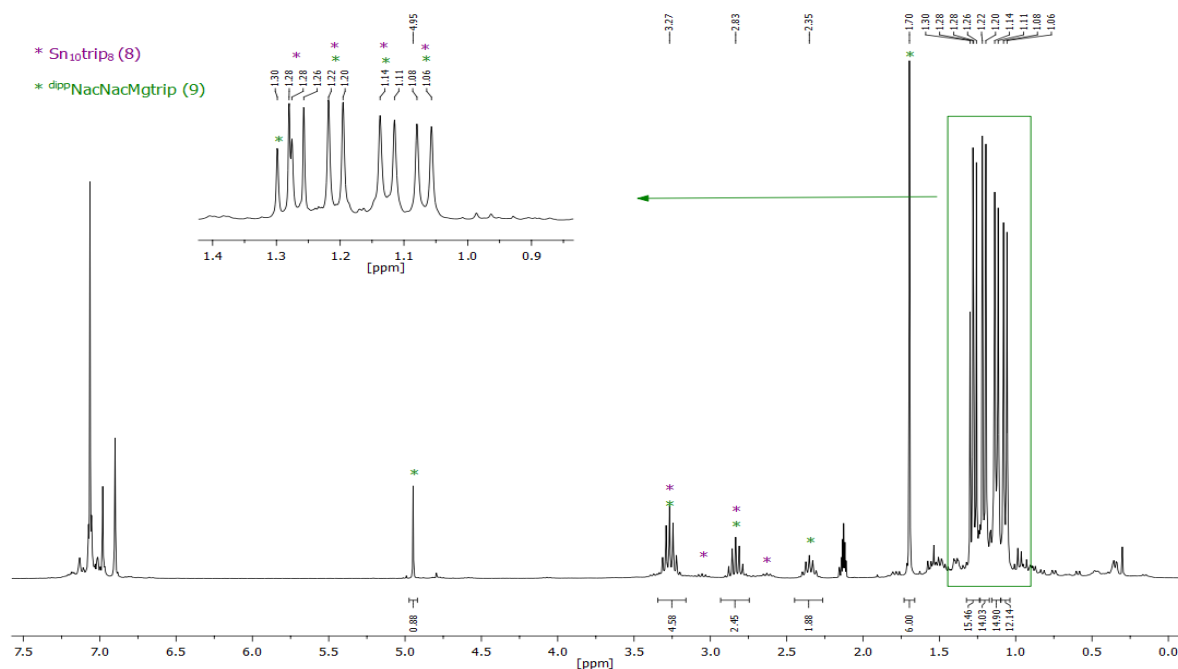


Abbildung 41: *In-situ*  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von  $\text{Sntrip}_2$  mit  $(\text{diPPNacNacMg})_2$  nach 6 h bei 90-100 °C.

Die Edukte sind nicht vollständig abreagiert ( $(^{\text{dipp}}\text{NacNacMg})_2$ : hier in orange markiert), es ist jedoch schon zur Umsetzung gekommen ( $(^{\text{dipp}}\text{NacNacMgtrip})$  (**9**): grün markiert) und es sind weitere neue Signale entstanden, die dem  $\text{Sn}_{10}$  Cluster (**8**) zuzuordnen sind (violett markiert). Nach 24 h bei 90-100 °C ist die Reaktion vollständig abgelaufen.



**Abbildung 42:** *In-situ*  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von  $\text{Sntrip}_2$  mit  $(^{\text{dipp}}\text{NacNacMg})_2$  nach 24 h bei 90-100 °C.

Der Magnesiumkomplex  $(^{\text{dipp}}\text{NacNacMgtrip})$  (**9**), der als Nebenprodukt gebildet wird, wurde ebenfalls durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Dafür wurde die Reaktionslösung im Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit und  $(^{\text{dipp}}\text{NacNacMgtrip})$  aus *n*-Pentan bei  $-30$  °C nach 12 h als farblose bis leicht gelbliche Kristalle erhalten.

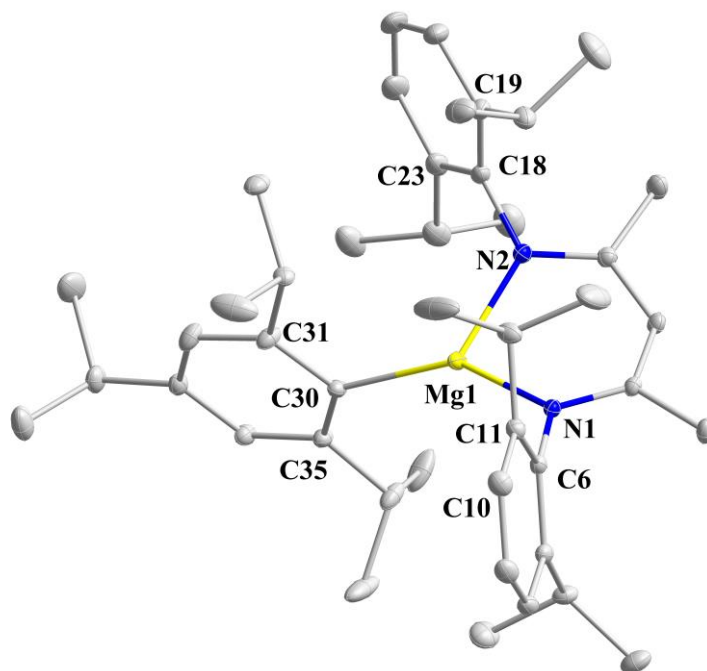


Abbildung 43: Molekülstruktur der Verbindung 9.

Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

Tabelle 13: Wichtige Bindungslängen und Bindungswinkel von 9.

	Bindungslänge [Å]		Bindungswinkel [°]
N1-Mg1	2.038(13)	N1-Mg1-N2	94.47(56)
N2-Mg1	2.041(15)	N1-Mg1-C30	144.38(59)
C30-Mg1	2.118(16)	N2-Mg1-C30	120.71(63)

**9** kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Die Koordinationsgeometrie des zentralen Magnesiumatoms wird am besten als verzerrt trigonal-planar beschrieben. Eine CSD-Datenbankrecherche ergab insgesamt 70 Strukturen, die ein NacNac-chelatisiertes Magnesiumszentrum beinhalten, welches an ein weiteres Kohlenstoffatom gebunden ist (Bindungstyp „any“). In sieben dieser Verbindungen ist an das Magnesiumzentrum ein aromatisches System gebunden und in einer davon ein Arylligand wie in Verbindung **9**. Vergleicht man die Struktur von **9** mit dieser in der Literatur<sup>[69]</sup> beschriebenen Verbindung (<sup>dipp</sup>NacNacMgPh), bei welcher lediglich der hier vorliegende trip-Rest durch einen Phenylsubstituenten ersetzt wird, so ergeben sich für die Bindungslängen vergleichbare Werte. Die Mg-C-Bindung ist in der Literatur mit 2.095(3) Å

angegeben im Vergleich zu 2.118(16) Å in der hier vorliegenden Struktur und die Mg-N-Bindungen mit einer Länge von 1.999(1) Å im Vergleich zu 2.038(13) Å (N1-Mg1) bzw. 2.041(15) Å (N2-Mg2). Die Mg-N-Bindungslängen (2.038(13) und 2.041(15) Å) sind im Bereich von typischen Mg-N-Bindungslängen für Magnesiumkomplexe mit  $\beta$ -Diketiminatligand.<sup>[5,69]</sup> Die Bindungswinkel unterscheiden sich jedoch merklich, so ergeben sich im Fall von <sup>dipp</sup>NacNacMgPh für die zwischen Magnesium-Stickstoff-Kohlenstoff aufgespannten Winkel ein Wert von 132.94(4)° im Vergleich zu 144.38(59)° bzw. 120.71(63)°. Aufgrund der <sup>i</sup>Pr-Gruppen am Phenylring und des daraus resultierenden erhöhten sterischen Anspruches wird der trip-Substituent in eine Richtung verdrängt und die Geometrie am Magnesium ist weniger symmetrisch.

Abbildung 44 zeigt das <sup>1</sup>H NMR-Spektrum der Kristalle.

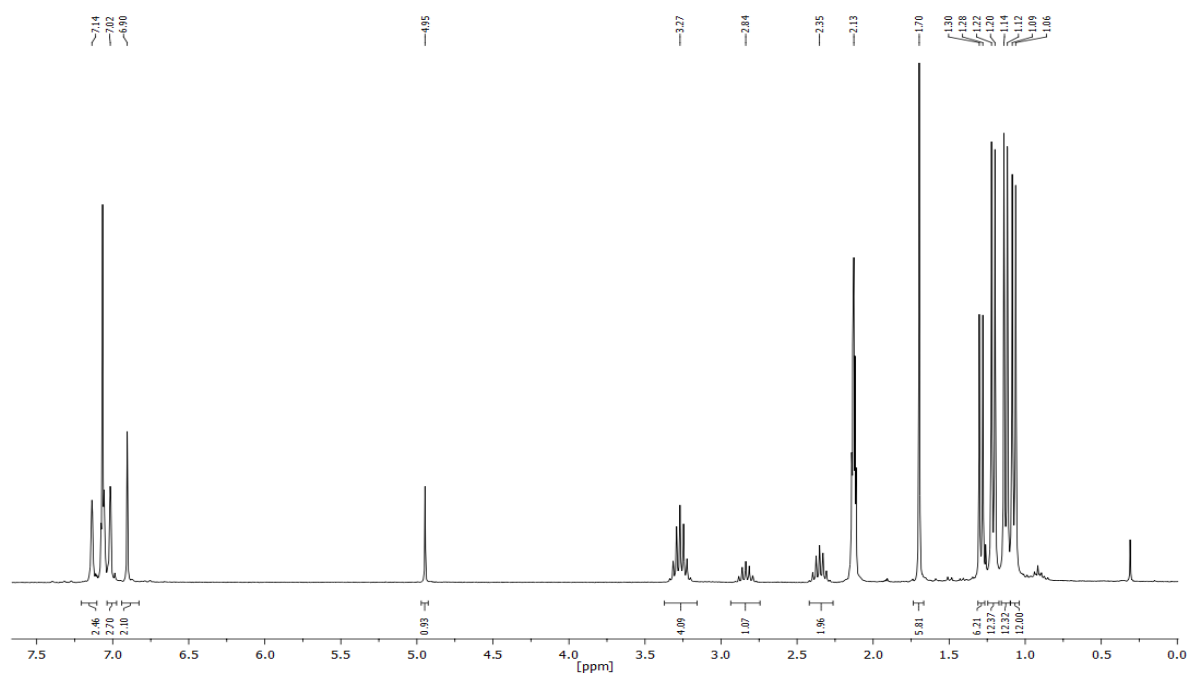


Abbildung 44: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum einer Lösung von **9** in Toluol-*d*<sub>8</sub>.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Verbindung **9** weist alle erwarteten Signale im erwarteten Integrationsverhältnis auf. Für die CH<sub>3</sub>-Gruppen an den <sup>dipp</sup>-Resten des NacNac-Liganden ergeben sich zwei Dupletts bei chemischen Verschiebungen von 1.13 ppm (12H) und 1.21 ppm (12H). Die Methinprotonen der <sup>dipp</sup>-Reste können dem Septett bei 3.27 ppm (4H) zugeordnet werden. Die Methylgruppen des NacNac-Rückgrates führen zu einem Singulett bei 1.70 ppm (6H) und das Proton am Rückgrat zu einem Singulett bei 4.95 ppm (1H). Die Methylgruppen der <sup>i</sup>Pr-Reste am trip-Liganden ergeben für die *ortho*-Positionen ein Duplett

bei 1.07 ppm (12H) und für die *para*-Position ein Duplett bei 1.29 ppm (6H). Den Methingruppen der <sup>i</sup>Pr-Reste am trip-Liganden können die Septetts bei 2.35 ppm (2H) für die *ortho*-Positionen und bei 2.84 ppm (1H) für die *para*-Position zugeordnet werden.

Da die Umsetzung von (dippNacNacMg)<sub>2</sub> mit Zinnverbindungen zur Spaltung von einigen der Sn-C-Bindungen geführt hat, wurde im Anschluss (mesNacNacMg)<sub>2</sub> als Reduktionsmittel eingesetzt. Aufgrund des geringeren sterischen Anspruches des stabilisierenden Liganden wird, wie auch in der Literatur<sup>[5]</sup> beschrieben, ein höheres Reduktionspotential erwartet. Eventuell können so Reaktionspfade zu noch größeren metalloiden Clustern mit höherem Metallanteil erhalten werden. Setzt man die beiden Edukte um, so ist ab RT eine Reaktion zu beobachten. Es bildet sich elementares Zinnmetall und das entsprechende Magnesiumnebenprodukt mesNacNacMgtrip.

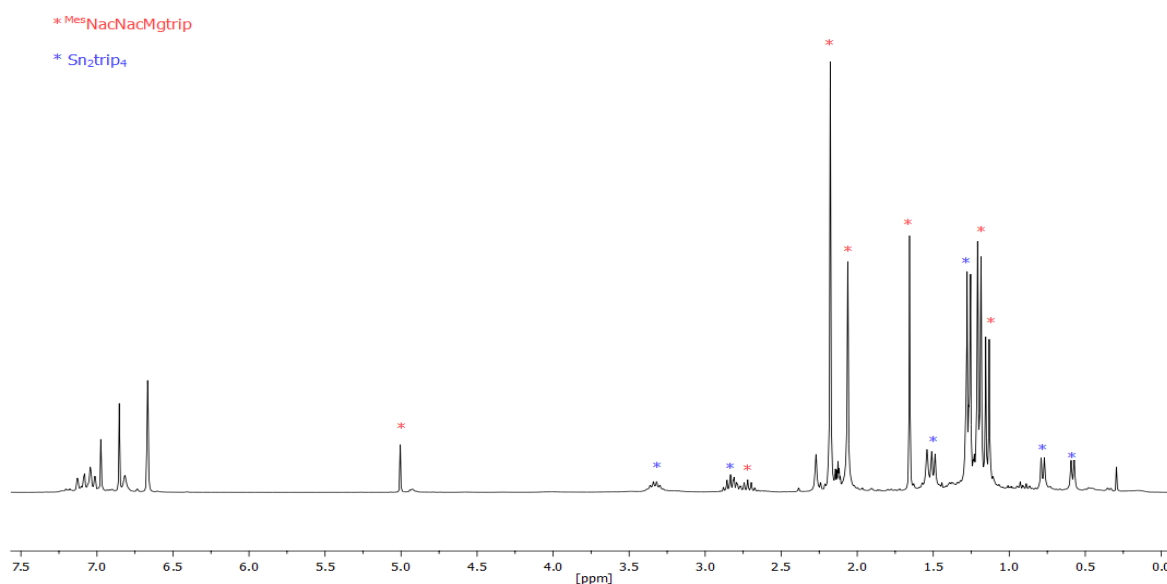
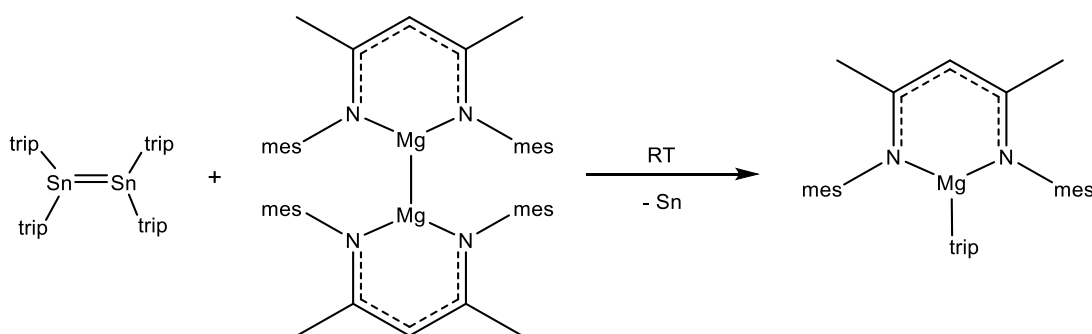


Abbildung 45: *In-situ* <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Reaktion von Sn<sub>2</sub>trip<sub>4</sub> und (mesNacNacMg)<sub>2</sub>.



Schema 35: Umsetzung Sntrip<sub>2</sub> mit (mesNacNacMg)<sub>2</sub>.



Von der gebildeten Magnesiumspezies konnten aus Toluol bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  farblose bis leicht gelbliche Kristalle isoliert werden, die für die Röntgendiffraktometrie geeignet sind.

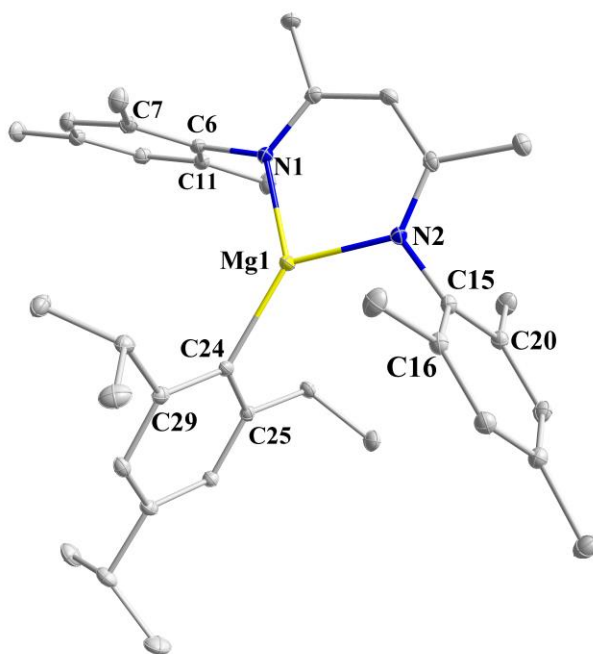


Abbildung 46: Molekülstruktur von **10**.

Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tabelle 14: Wichtige Bindungslängen und Bindungswinkel von **10**.

	Bindungslänge [Å]		Bindungswinkel [°]
Mg1-N1	2.014(15)	N1-Mg1-Mg2	94.07(62)
Mg1-N2	2.019(15)	N1-Mg1-C24	133.48(65)
Mg1-C24	2.107(17)	N2-Mg1-C24	132.32(66)

Verbindung **10** kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Das zentrale Magnesiumatom ist verzerrt trigonalplanar koordiniert. Die Bindungslängen der Mg-N-Bindungen stimmen gut mit denen aus Verbindung **9** (Mg1-N1 2.038(13) Å und Mg1-N2 2.041(15) Å) überein und sind im Bereich von typischen Mg-N-Bindungslängen für Magnesiumkomplexe mit  $\beta$ -Diketiminatligand.<sup>[5,69]</sup> Auch die Mg-C-Bindung weicht nur leicht ab (Verbindung **9**: Mg1-C30 2.118(16) Å). Die beiden N1/2-Mg1-C24-Winkel weisen in Verbindung **10** mit  $133.48(65)^{\circ}$  und  $132.32(66)^{\circ}$

deutlich ähnliche Werte auf und die Geometrie um das Magnesiumzentrum ist demnach weniger verzerrt als in Verbindung **9**. Hier macht sich, wie bereits gezeigt, der sterische Anspruch bemerkbar, der durch eine Substitution der dipp-Reste am Ligandenrückgrat durch Mesityl-Reste merklich verringert wurde.

Abbildung 47 zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Kristalle von  $^{\text{mes}}\text{NacNacMgMgtrip}$  (**10**).

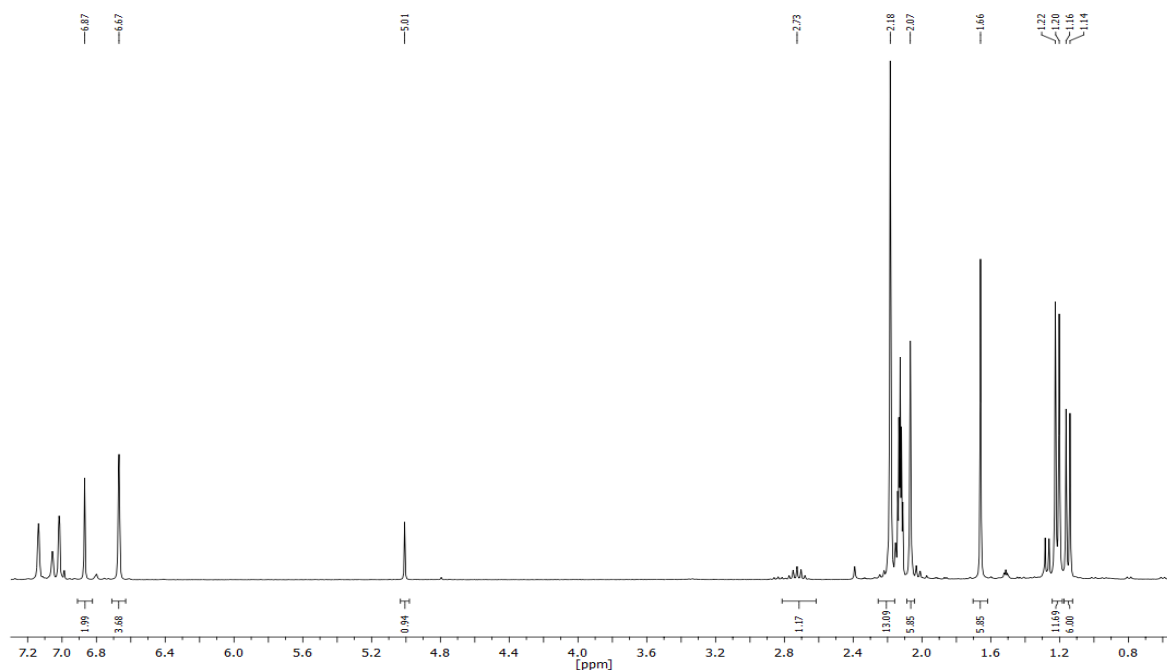
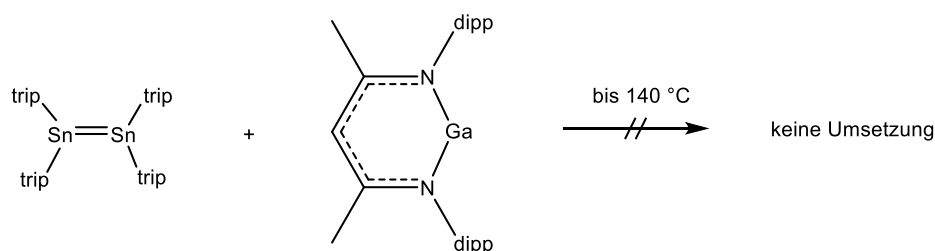


Abbildung 47:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **10** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

Es werden alle erwarteten Signale im entsprechenden Integrationsverhältnis im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **10** detektiert. Für die Methylgruppen der Mesitylreste am NacNac-Liganden ergeben sich zwei Singulets bei chemischen Verschiebungen von 2.07 ppm (nach Integration ergibt sich ein Wert von 6H) für die beiden  $\text{CH}_3$ -Gruppen in *para*-Position und 2.18 ppm (12H) für die vier  $\text{CH}_3$ -Gruppen in *ortho*-Position. Die Methylgruppen am NacNac-Rückgrat ergeben ein Singulett bei 1.66 ppm (6H) und das Rückgrat-Proton ergibt ein weiteres Singulett bei 5.01 ppm (1H). Für den trip-Rest am Magnesium ergeben sich Dupletts bei chemischen Verschiebungen von 1.15 ppm (6H) für die Methylgruppen der  $i\text{Pr}$ -Gruppe in *para*-Position sowie 1.21 ppm (12H) für die Methylgruppen der  $i\text{Pr}$ -Reste in *ortho*-Position. Die Methingruppen der  $i\text{Pr}$ -Gruppen am trip-Ligand können den Septettsignalen bei 2.10 bis 2.16 ppm (2H, *ortho*-Position) und 2.73 ppm (1H, *para*-Position) zugeordnet werden.

Die Reaktion von <sup>dipp</sup>NacNacGa mit Sntrip<sub>2</sub> (trip = 1,3,5-*i*Pr<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) führt bis zu einer Temperatur von 140 °C zu keiner Umsetzung und es werden lediglich die Resonanzen der Eduktverbindungen detektiert.

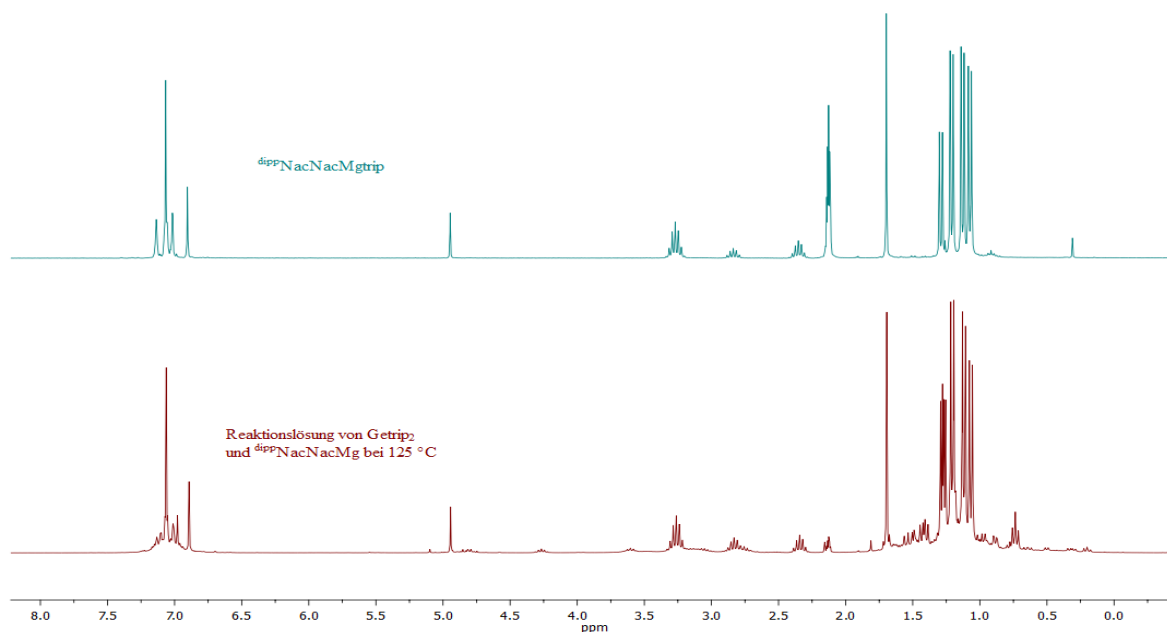


**Schema 36:** Umsetzung Sntrip<sub>2</sub> mit <sup>dipp</sup>NacNacGa.

Bei der Umsetzung mit <sup>dipp</sup>NacNacAl erfolgt bei niedrigen Temperaturen keine Reaktion. Ab RT kommt es dann zur Ausbildung einer unübersichtlichen Menge an Peaks im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum, welche nur schwer zu identifizieren sind. Im <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektrum bilden sich zwei neue Signale bei 993 ppm und 1107 ppm mit recht kleiner Intensität. Die Isolation bzw. Kristallisation entstandener Produkte war nicht erfolgreich.

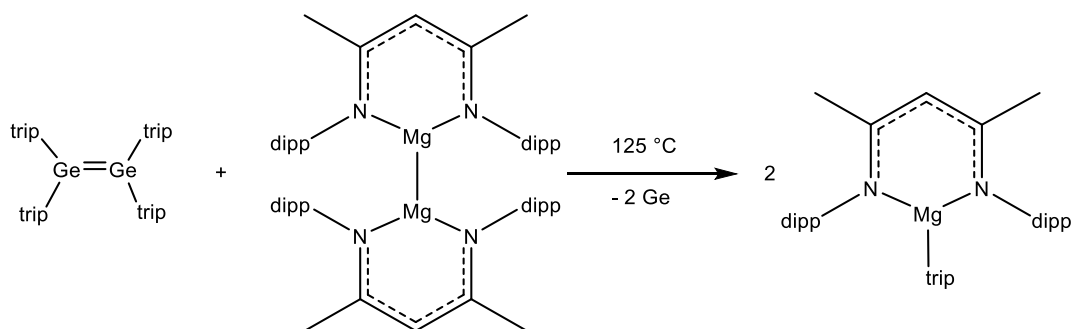
### Reduktion von Getrip<sub>2</sub>

Wird Getrip<sub>2</sub> mit (<sup>dipp</sup>NacNacMg)<sub>2</sub> zur Reaktion gebracht, findet unterhalb von 125 °C keine Reaktion statt. Ab dieser Temperatur ist die Bildung von <sup>dipp</sup>NacNacMgtrip im Spektrum zu beobachten. Außerdem fällt elementares Germanium aus der Lösung aus. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum können, wie in Abbildung 48 dargestellt ist, lediglich die Resonanzen von <sup>dipp</sup>NacNacMgtrip sowie Reste des Germaniumeduktes detektiert werden.



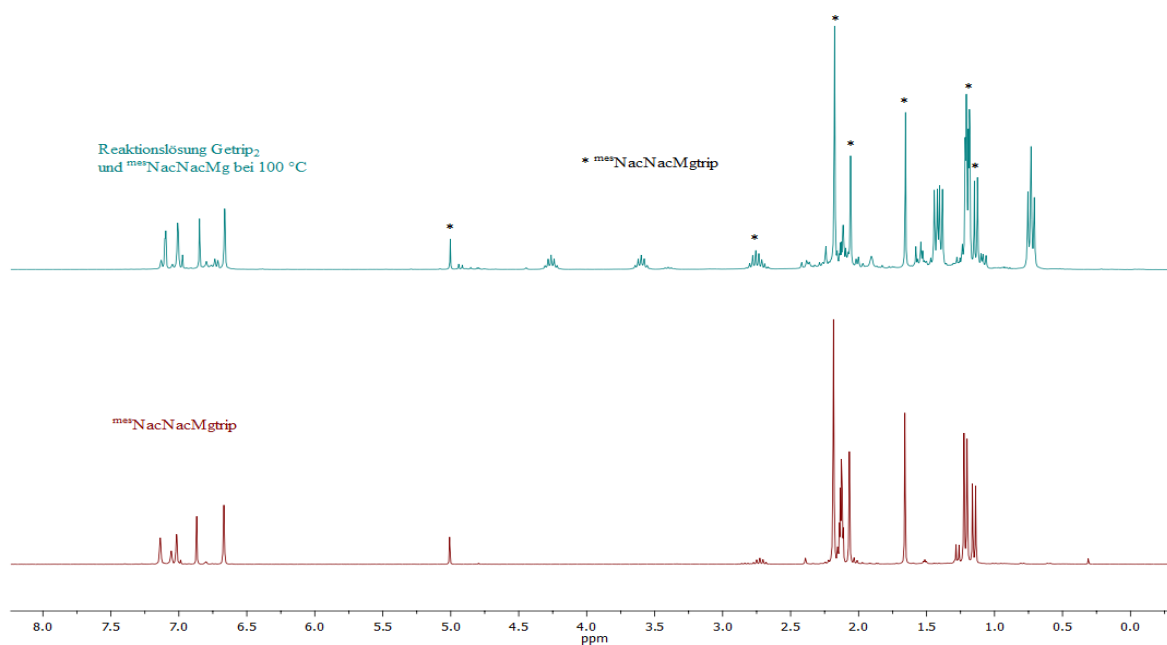
**Abbildung 48:** Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $\text{LMgtrip}$  mit der Reaktion von  $\text{Getrip}_2$  mit  $(\text{LMg})_2$ .

Es kommt demnach in Analogie zur Reaktion von  $\text{Sntrip}_2$  zur Aktivierung der E-C-Bindung, jedoch erst bei höheren Temperaturen ( $125\text{ }^\circ\text{C}$  statt  $90\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$ ) und es bildet sich kein metalloider Cluster im Falle des Germaniums, sondern es kommt zur vollständigen Reduktion zum Metall.



**Schema 37:** Umsetzung  $\text{Getrip}_2$  mit  $(\text{dippNacNacMg})_2$ .

Setzt man  $\text{Getrip}_2$  mit  $(\text{mesNacNacMg})_2$  um, so findet ab einer Temperatur von  $100\text{ }^\circ\text{C}$  eine Reaktion statt. Es ist die Bildung von  $\text{mesNacNacMgtrip}$  im Spektrum (Abbildung 49, blau: Reaktionslösung bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , rot: reines  $\text{mesNacNacMgtrip}$ ) zu erkennen. Es fällt elementares Germanium aus der Lösung aus. Alle übrigen Resonanzen im Spektrum der Reaktionslösung können den Edukten zugeordnet werden.



**Abbildung 49: Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren LMgtrip mit der Reaktion von Getrip<sub>2</sub> mit (LMg)<sub>2</sub>.**

Da vermutet wird, dass (**PrisoMg**)<sub>2</sub> das stärkere Reduktionsmittel ist, soll nun versucht werden, die Ge-C-Bindung, die gemäß den geschilderten Versuchen deutlich stabiler ist als die Sn-C-Bindung, zu aktivieren. Bis 80 °C sind im Spektrum keine Veränderungen zu erkennen. Wird dann auf diese Temperatur erwärmt, färbt sich die Lösung grün und es entsteht ein gelber, kristalliner Feststoff. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung sind lediglich die Edukte zu sehen. Es könnte sein, dass elementares Germanium gebildet wird, da die Lösung eine leichte grünlich-graue Färbung aufweist. Der gelbe Feststoff wurde in THF-*d*<sub>8</sub> gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht (Abbildung 50).

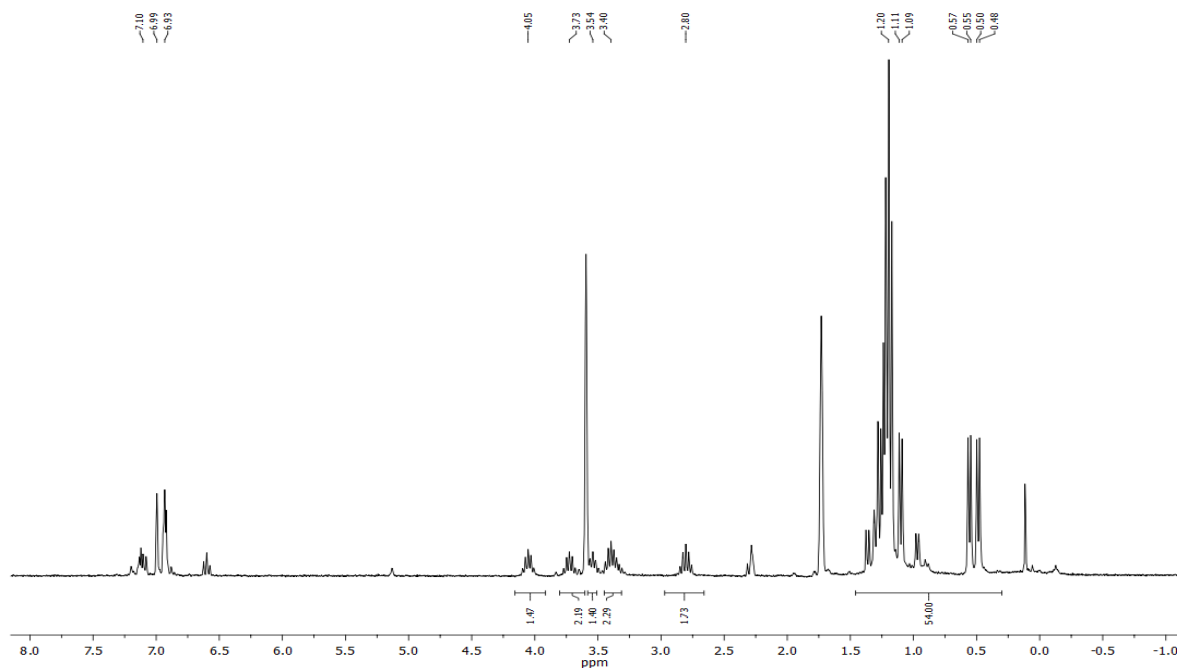
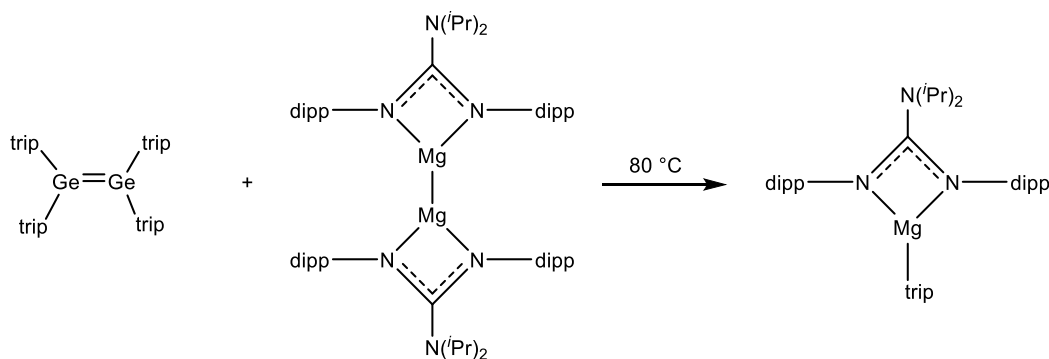


Abbildung 50:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum einer Lösung der Kristalle aus der Reaktion von  $\text{PrisoMg}$  und  $\text{Getrip}_2$ .

Erneut wurde vermutlich der trip-Rest vom Germaniumatom auf das Magnesiumatom übertragen und die entsprechende Magnesiumverbindung  $\text{PrisoMgtrip}$  gebildet. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt mehrere überlagerte sowie zwei isolierte Dupletts im Bereich von 0.45 bis 1.50 ppm, was den insgesamt 18 Methylgruppen der  $i\text{Pr}$ -Reste am trip-Substituent sowie am Priso-Liganden entspricht. Integriert man diese auf 54 Protonen, so ergibt sich für die fünf Septetts zwischen 2.60 ppm und 4.25 ppm insgesamt ein Integrationsverhältnis von 2:2:2:1:2, was den neun Methinprotonen der  $i\text{Pr}$ -Reste entspricht (Abbildung 50).



Schema 38: Umsetzung von  $\text{Ge}_2\text{trip}_4$  mit  $(\text{PrisoMg})_2$ .

Setzt man die analoge Germaniumverbindung  $\text{Getrip}_2$  mit  $\text{dippNacNacAl}$  um, so findet ab einer Temperatur von 100 °C eine Umsetzung statt und es ist nach mehreren Tagen eine

Veränderung im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zu sehen. Es sind jedoch auch noch die Eduktsignale sichtbar. Es kann erneut nicht endgültig gesagt werden, zu welcher Art von Umsetzung es kommt. Es kann lediglich festgestellt werden, dass es im Gegensatz zur Reaktion mit der analogen Zinnverbindung bis zu einer Temperatur von 100 °C nicht zu einer Aktivierung der Ge-C-Bindung kommt.

### Zusammenfassung

Die Zinn-Kohlenstoff-Bindung kann durch  $\text{dippNacNacGa}$  auch bei hohen Temperaturen (bis 140 °C) nicht aktiviert werden. Bei der Reaktion mit  $\text{dippNacNacAl}$  werden die Edukte bereits bei Raumtemperatur umgesetzt, es kann jedoch nicht genau gesagt werden, welche Produkte entstehen. Die Aktivierung der Sn-C-Bindung durch Umsetzung von  $\text{Sntrip}_2$  mit  $(\text{dippNacNacMg})_2$  erfolgt ab einer Temperatur von 90-100 °C unter Bildung des metalloiden Clusters  $\text{Sn}_{10}\text{trip}_8$ , während die analoge Reaktion mit  $(\text{mesNacNacMg})_2$  bereits bei 90 °C zur vollständigen Reduktion der Zinnverbindung führt.

**Tabelle 15: Zusammenfassung der Reduktionsreaktionen von  $\text{Sntrip}_2$  und  $\text{Getrip}_2$ .**

	$(\text{dippNacNacMg})_2$	$(\text{mesNacNacMg})_2$	<b>PrisoMg</b>	$\text{dippNacNacGa}$	$\text{dippNacNacAl}$
<b>Sntrip<sub>2</sub></b>	✓ (90 °C)	✓ (RT)	–	✗ (140 °C)	(✓) (RT)
<b>Getrip<sub>2</sub></b>	✓ (125 °C)	✓ (100 °C)	✓ (80 °C)	–	(✓) (100 °C)

Die Reduktion der analogen Germaniumverbindung mit  $\text{dippNacNacAl}$  erfolgt langsam ab einer Temperatur von 100 °C, jedoch können auch hier keine Produkte identifiziert werden. Die Reaktion mit  $(\text{dippNacNacMg})_2$  führt nicht zur Ausbildung eines metalloiden Clusters analog zum Zinn, sondern resultiert bei einer Temperatur von 125 °C ebenfalls in der Übertragung des trip-Restes auf das Magnesiumatom unter Bildung von elementarem Germanium. Die Reaktion mit  $(\text{mesNacNacMg})_2$  führt auch zur Übertragung des trip-Liganden auf das Magnesiumatom und zur Reduktion zum Germaniummetall, jedoch bereits bei einer Temperatur von 100 °C.

Es zeigt sich abermals ein Unterschied zwischen der Sn-C- und der Ge-C-Bindung. Die Ge-C-Bindung lässt sich im Vergleich zur Sn-C-Bindung erst bei höheren Temperaturen aktivieren, wobei es im Gegensatz zur Sn-Verbindung stets zur Bildung von elementarem Germanium kommt. Metalloide Ge-Cluster werden nicht beobachtet.

### 3.3.2 Reduktion von $\text{Sn}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$

Da im vorangegangenen Kapitel gezeigt werden konnte, dass die Sn-C-Bindung selektiv gespalten werden kann und zu einem metalloiden Cluster führt, wird hier versucht eine weitere Sn-C-Bindung selektiv zu aktivieren. Die analogen Verbindungen mit Ge-C-Bindung erwiesen sich hingegen als Vorläuferverbindung nicht geeignet und werden deshalb nicht weiter untersucht.

#### Reduktion von $\text{Sn}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$

Als weitere homoleptische Verbindung wurde das Zinnalkyl  $\text{Sn}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  unter Abwandlung der Literaturvorschrift<sup>[82]</sup> aus  $\text{Li}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]$  und  $\text{SnCl}_2$  synthetisiert und als rote Kristalle auskristallisiert.

$\text{Sn}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  reagiert mit  $(\text{dippNacNacMg})_2$  oberhalb von 80 °C, was sich in einer Veränderung im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum widerspiegelt. Es entsteht ein Signalset mit  $\text{dippNacNac}$ -Muster und ein weiteres Signal bei 0.02 ppm, welches nach Integration 18H ergibt (Abbildung 51). Dies ist auf die Bildung von  $\text{dippNacNacMgCH}(\text{SiMe}_3)_2$  (**11**) zurückzuführen, welches durch eine Röntgenstrukturanalyse der sich bildenden farblosen Kristalle identifiziert werden konnte.

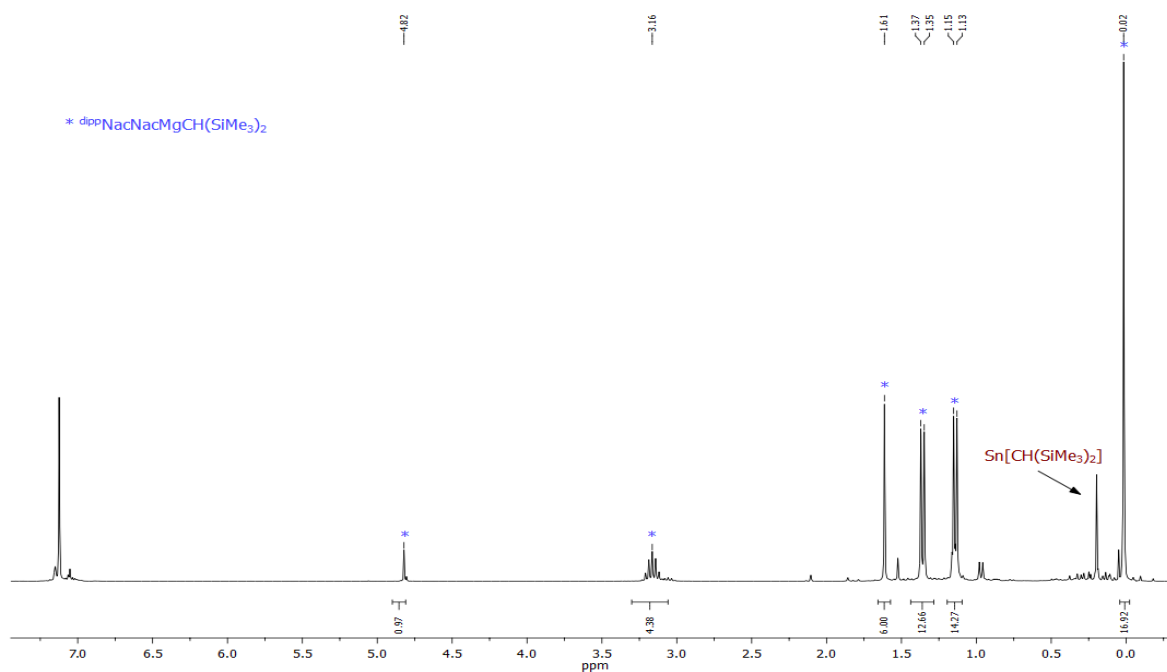
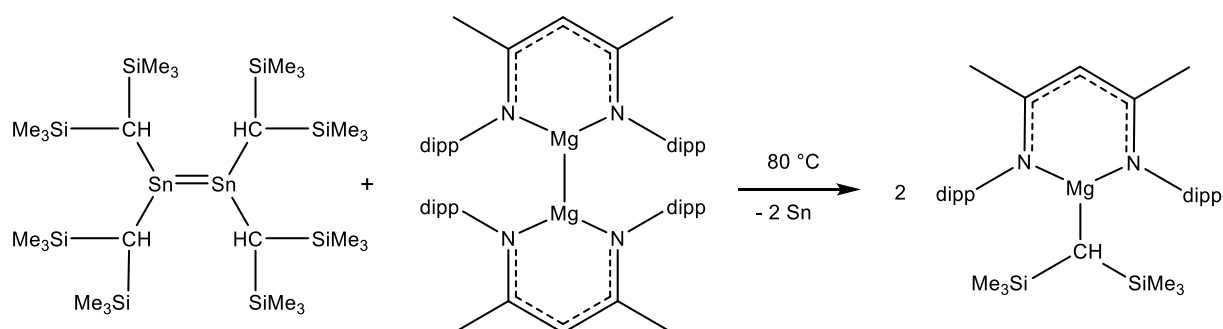


Abbildung 51:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **11** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

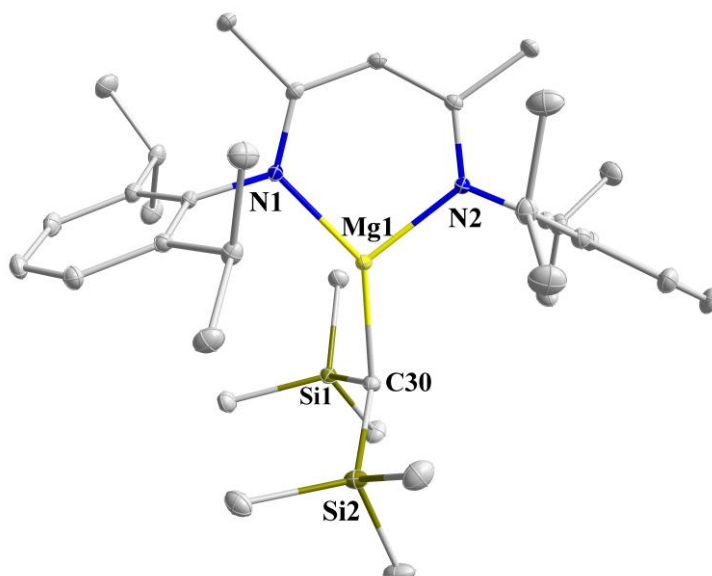


Die Zinn-Kohlenstoff-Bindung kann demnach bei erhöhten Temperaturen gespalten werden, jedoch nicht selektiv, da es erneut zur vollständigen Reduktion der Zinnverbindung und Bildung von elementarem Zinn kommt. Im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum wird kein Signal detektiert, was diese Annahme unterstützt. Die gleiche Reaktion mit der doppelten Menge des Reduktionsmittels verläuft analog.



**Schema 39:** Umsetzung von  $\text{Sn}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  mit  $(\text{dippNacNacMg})_2$ .

Nach Extraktion des Reaktionsgemisches werden aus einer Lösung in *n*-Hexan bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  farblose bis leicht gelbliche Einkristalle der Verbindung **11** nach einem Tag erhalten. Verbindung **11** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Molekülen pro Elementarzelle.



**Abbildung 52:** Molekülstruktur von **11**.

Wasserstoffatome werden aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Umgebung des zentralen Magnesiumatoms lässt sich am besten als verzerrt trigonal-planar beschreiben. Der CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Substituent ist wie in Verbindung **9** etwas in Richtung N2 geneigt, was ein Vergleich der Winkel von N1-Mg1-C30 (124.68(42)°) und N2-Mg1-C30 (139.60(42)°) deutlich macht. Die Mg-N-Bindungslängen (2.015(9) und 2.029(9) Å) sind im Bereich von typischen Mg-N-Bindungslängen für Magnesiumkomplexe mit  $\beta$ -Diketiminatligand.<sup>[5,69]</sup> Die CSD-Datenbankrecherche ergibt insgesamt 70 Treffer für eine Suche nach Strukturen mit  $\beta$ -Diketiminat-Mg-C-Einheit (Bindungstyp „any“), von denen nur wenige einfache Alkyliganden und ohne weitere Donorkoordination am Magnesium enthalten. Vergleicht man die Molekülstruktur von **11** mit den ähnlichen Verbindungen <sup>dipp</sup>NacNacMgMe<sup>[83]</sup> und <sup>dipp</sup>NacNacMg*n*-Bu<sup>[83]</sup> so zeigt sich, dass die Mg-C-Bindung mit 2.102(11) Å gut mit denen aus der Literatur (Mg-Me : 2.114 Å und Mg-*n*-Bu : 2.089 Å) übereinstimmt.

Tabelle 16 gibt eine Übersicht über einige wichtige Bindungslängen und -winkel der Verbindung **11**.

**Tabelle 16: Wichtige Bindungslängen und Bindungswinkel von 11.**

	Bindungslänge [Å]		Bindungswinkel [°]
Mg1-N1	2.029(9)	N2-Mg1-N1	95.47(37)
Mg1-N2	2.015(9)	N2-Mg1-C30	124.68(42)
Mg1-C30	2.102(11)	N1-Mg1-C30	139.60(42)

Setzt man Sn[CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> mit (<sup>mes</sup>NacNacMg)<sub>2</sub> um, so erkennt man bereits ab einer Temperatur von 10 °C eine Farbänderung. Die zu Beginn orange-rote Lösung wird deutlich dunkler und es kann auch eine Abscheidung von Metall nicht ausgeschlossen werden. Bis RT ist keine Veränderung mehr zu erkennen. Die Reaktionslösung zeigt folgendes <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum:

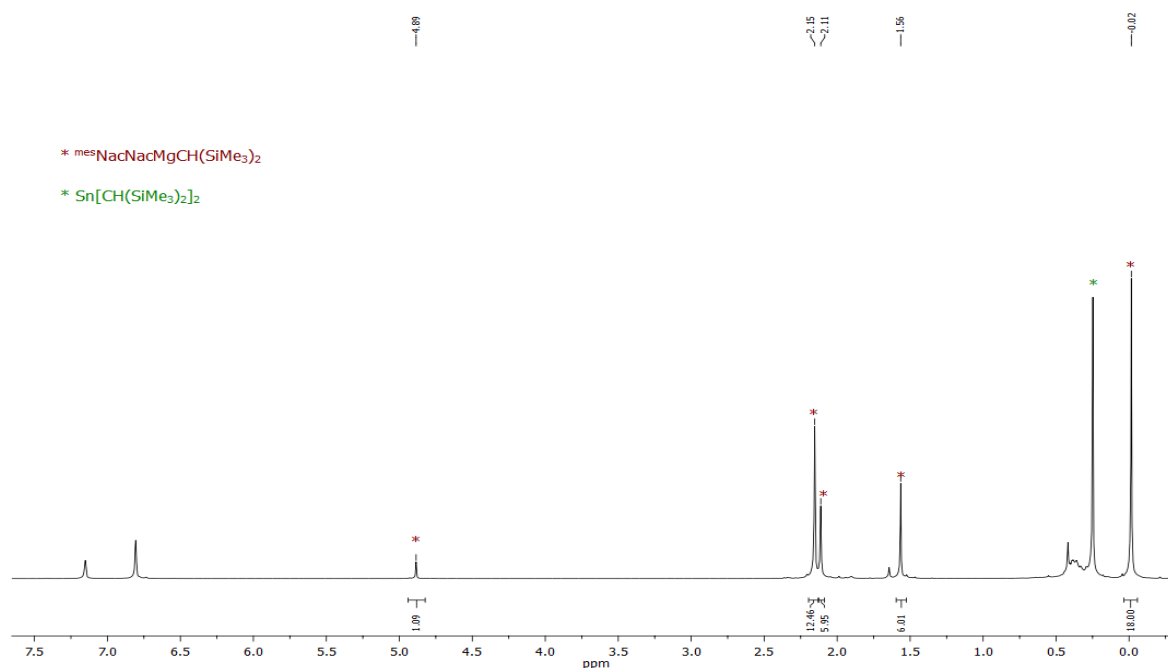
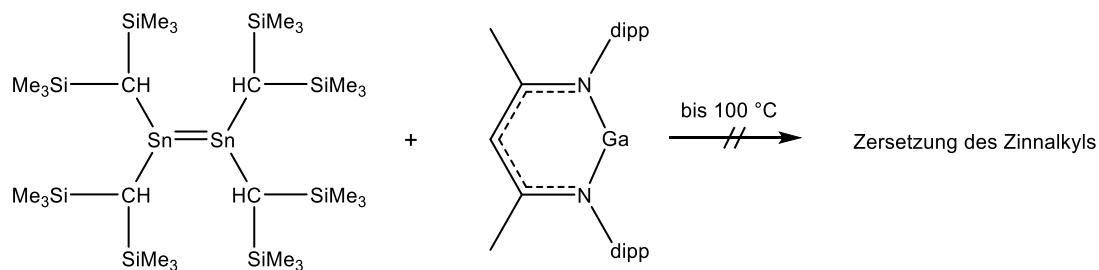


Abbildung 53: *In-situ*  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von  $\text{Sn}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  mit  $(^{\text{mes}}\text{NaNaMg})_2\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ .

Es bilden sich drei neue Singuletts bei 1.56 ppm, 2.11 ppm und 2.15 ppm, welche laut Integrationsverhältnis den Methylgruppen der Mesitylreste zugeordnet werden können. Die Methylgruppen am Alkylrest können dem Singulett bei 0.02 ppm zugeordnet werden, welches nach Integration 18H ergibt. Es kann demnach erneut davon ausgegangen werden, dass die Zinn-Kohlenstoff Bindung analog zur Reduktion mit  $^{\text{dipp}}\text{NaNaMg}$  gespalten wird und erneut der Alkylrest auf das Magnesium übertragen wird. Im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum konnte kein Signal detektiert werden.

Die Umsetzung mit  $^{\text{dipp}}\text{NaNaGa}$  führt auch bei erhöhter Temperatur zu keiner Reaktion und ab etwa 100 °C kommt es zur Zersetzung des Zinnalkyls.



Schema 40: Umsetzung des  $\text{Sn}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  mit  $^{\text{dipp}}\text{NaNaGa}$ .

### Schlussfolgerung

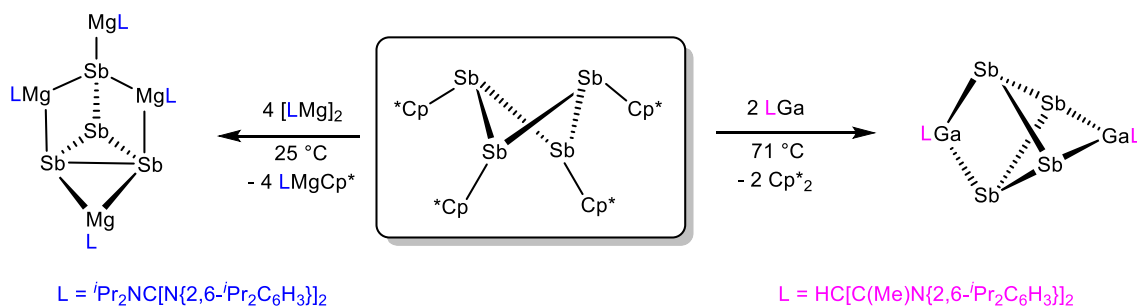
Es kann ein weiteres Mal gezeigt werden, dass die Sn-C-Bindung durch Mg(I)-Reduktionsmittel gespalten werden kann. Das Reduktionspotential der Ga(I)-Verbindung ist jedoch zu schwach und kann die Bindung auch bei höheren Temperaturen nicht aktivieren.

**Tabelle 17:** Zusammenfassung der Reduktionsreaktionen von  $\text{Sn}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ .

	$(^{\text{dipp}}\text{NacNacMg})_2$	$(^{\text{mes}}\text{NacNacMg})_2$	$^{\text{dipp}}\text{NacNacGa}$
$\text{Sn}[\text{CHSiMe}_3]_2$	✓ (80 °C)	✓ (10 °C)	✗ (100 °C)

### 3.3.3 Reduktion von $\text{Cp}^*_2\text{Sn}$ und $\text{Cp}^*_2\text{Ge}$

Im Arbeitskreis von *Schulz et al.* konnte in Vorarbeiten gezeigt werden, dass die niedervalenten Hauptgruppenreduktionsmittel  $(\text{LMg})_2$  und  $\text{LGa}$  die Sb-C-Bindung in  $(\text{SbCp}^*)_4$  aktivieren und zu den in Schema 41 gezeigten  $\text{Sb}_4$ -Strukturen führen.<sup>[12,13]</sup>



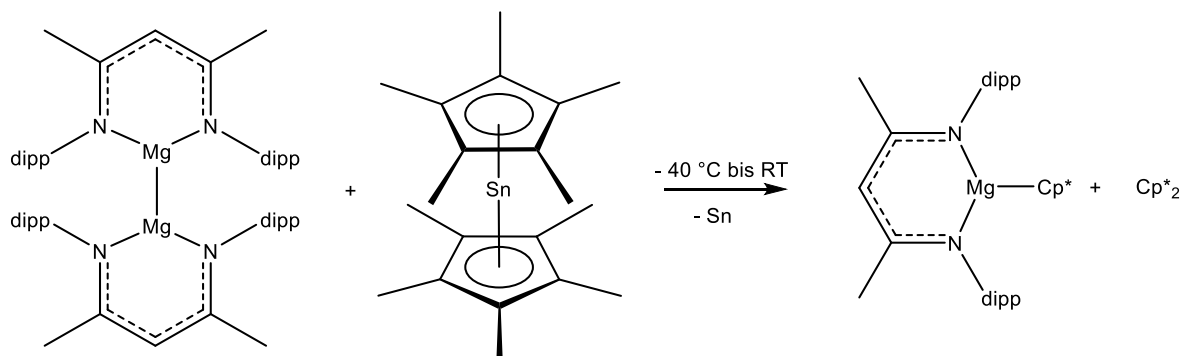
**Schema 41:** Umsetzungen von  $(\text{SbCp}^*)_4$  mit  $(\text{LMg})_2$  und  $\text{LGa}$ .<sup>[12,13]</sup>

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit soll untersucht werden, ob sich dieses Verhalten auch auf die analogen Gruppe 14-Verbindungen übertragen und darüber die E-C-Bindung von  $\text{Cp}^*_2\text{Sn}$  und  $\text{Cp}^*_2\text{Ge}$  aktivieren lässt.

#### Reduktion von $\text{Cp}^*_2\text{Sn}$

Das Stannocen  $\text{Cp}^*_2\text{Sn}$  wurde zunächst mit  $(\text{dippNacNacMg})_2$  zur Reaktion gebracht. Dabei beobachtet man ab einer Temperatur von  $-40\text{ °C}$  bereits die Bildung von elementarem Zinn. Dies bestätigt auch die Analyse des  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrums, welches kein Zinn-Signal aufweist. Es kommt erneut zur vollständigen Reduktion der Zinnverbindung. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist neben der Bildung von  $\text{Cp}^*_2$  (breite Singulett bei 1.17 ppm, 1.72 ppm und 1.79 ppm) ein neues Signalset von geringer Intensität zu sehen, welches das erwartete  $\text{dippNacNac}$  Muster aufweist. Dies könnte auf die Bildung von  $\text{dippNacNacMgCp}^*$  hinweisen, da noch ein weiteres Singulett-Signal bei 1.80 ppm detektiert wird, welches den Methylgruppen des  $\text{Cp}^*$ -Restes entsprechen könnte. Die Integration der Signale ist aufgrund der Überlagerung mit anderen Peaks nicht möglich. Da  $\text{dippNacNacMgCp}^*$  in der Literatur nicht bekannt ist und dementsprechend keine Literaturdaten vorliegen, kann kein Vergleich angeführt werden. Die einzigen Beispiele zu ähnlichen Mg-Verbindungen mit NacNac-Rest und  $\text{Cp}^*$  sind die von *Winter et al.* 2004 präsentierten Verbindungen ( ${}^t\text{BuNacNacMgCp}^*$  und  ${}^i\text{PrNacNacMgCp}^*$ ) mit  ${}^t\text{Bu}$ - bzw.  ${}^i\text{Pr}$ -Rest anstelle des sterisch deutlich anspruchsvolleren  $\text{dipp}$ -Restes.<sup>[84]</sup> In diesen Verbindungen koordiniert der  $\text{Cp}^*$ -Substituent im  $\eta^5$ -Modus und ergibt ein Singulett im  $^1\text{H}$ -

NMR-Spektrum.<sup>[84]</sup> Auch eine Kristallisation zur weiteren Identifikation der Produkte war nicht erfolgreich.

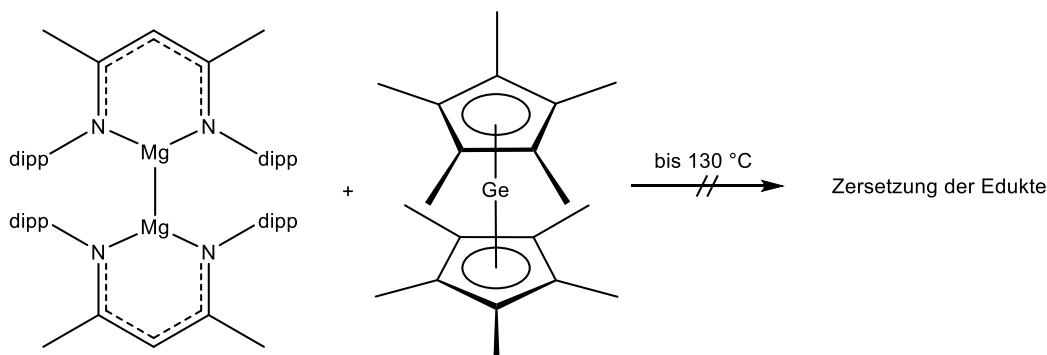


**Schema 42:** Vermutete Reaktion von  $\text{Cp}^*_2\text{Sn}$  mit  $(\text{dippNacNacMg})_2$ .

Setzt man das Stannocen  $\text{Cp}^*_2\text{Sn}$  mit  $\text{dippNacNacGa}$  um, so fällt ab einer Temperatur von  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  Zinnmetall aus der Lösung aus. Im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum wird kein neues Zinnsignal detektiert, was auf die vollständige Reduktion der Zinnverbindung hinweist. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung ist die Ausbildung eines neuen Signalsets mit typischem  $\text{dippNacNac}$ -Muster zu erkennen. Des Weiteren bilden sich einige Singulettssignale im Bereich von 1.19 bis 2.21 ppm, die auf die Methylgruppen des  $\text{Cp}^*$ -Restes hinweisen, deren chemische Äquivalenz gebrochen ist. Daher wird postuliert, dass neben der Redoxreaktion eine Übertragung des  $\text{Cp}^*$ -Liganden auf das Galliumatom stattfindet. Das Gallium wird oxidiert und das Zinn zum elementaren Zinn reduziert. Auch die Bildung von  $\text{Cp}^*_2$  kann nicht ausgeschlossen werden, da breite Singulettssignale im entsprechenden Verschiebungsbereich zu sehen sind (1.19 ppm, 1.66 ppm, 1.79 ppm). Eine Integration ist jedoch aufgrund der Überlagerung mit anderen Signalen nicht eindeutig möglich.

### Reduktion von $\text{Cp}^*_2\text{Ge}$

Die Umsetzung des Germanocens  $\text{Cp}^*_2\text{Ge}$  mit  $(\text{dippNacNacMg})_2$  führt bis 130 °C zu keiner Reaktion. Ab dieser Temperatur kommt es langsam zur Zersetzung der Edukte.



Schema 43: Umsetzung von  $\text{Cp}^*_2\text{Ge}$  mit  $(\text{dippNacNacMg})_2$ .

Im Gegensatz dazu verläuft die analoge Umsetzung mit  $(\text{mesNacNacMg})_2$  ab einer Temperatur von  $-30$  °C zur Ausbildung einer braun-schwarzen Suspension, was auf die Bildung von elementarem Germanium zurückzuführen ist. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erkennt man, dass das Reduktionsmittel vollständig abreagiert hat, jedoch noch Reste von  $\text{Cp}^*_2\text{Ge}$  in der Lösung sind. Außerdem werden vier neue Singulett-Peaks detektiert (Abbildung 54).

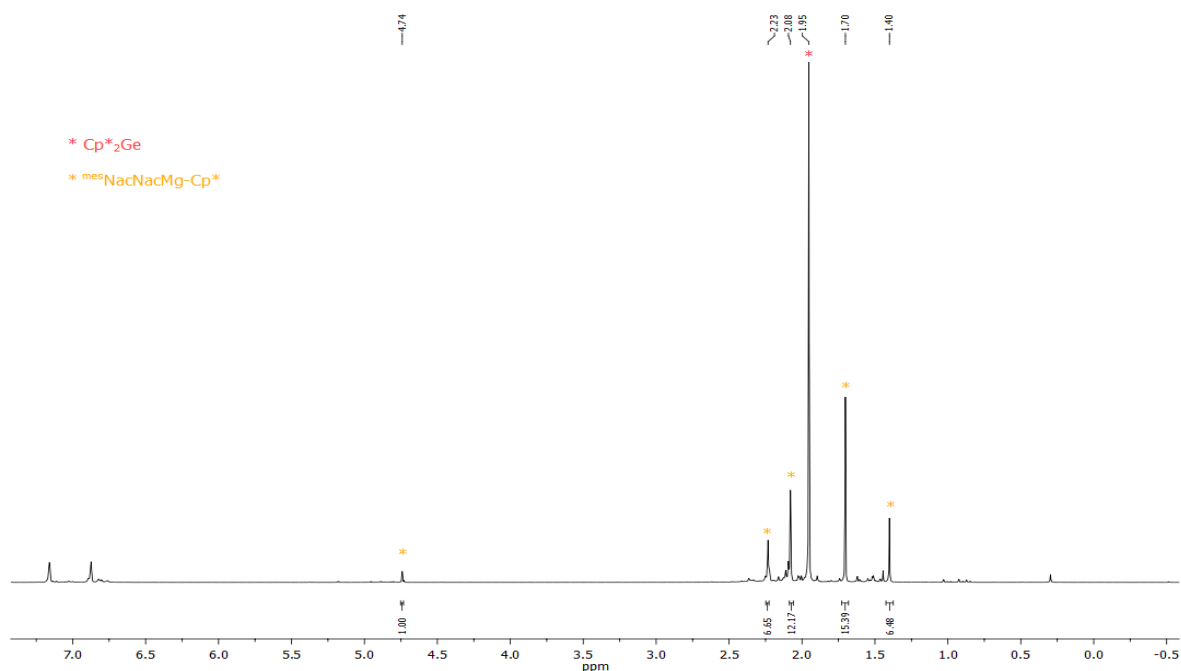
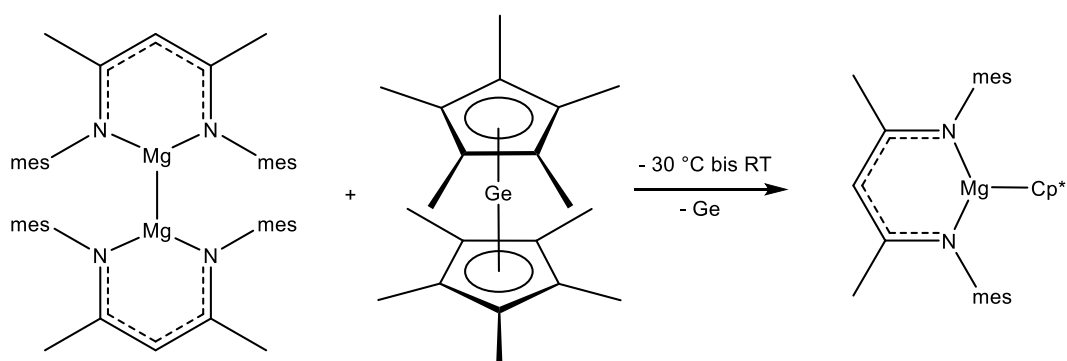


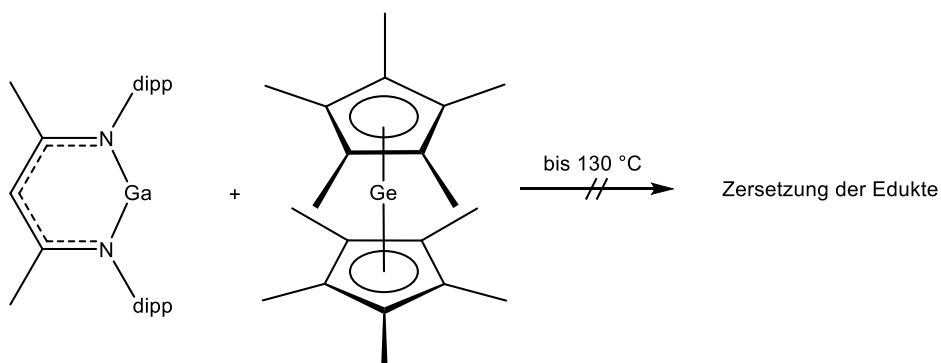
Abbildung 54: *In-situ*  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von  $\text{Cp}^*_2\text{Ge}$  mit  $(\text{mesNacNacMg})_2$ .

Integriert man die detektierten Peaks, so ergeben sich die passenden Verhältnisse für  $^{\text{mes}}\text{NacNacMgCp}^*$ . Für die fünf Methylgruppen des  $\text{Cp}^*$ -Restes am Mg-Zentrum wird ein Signal bei 1.70 ppm beobachtet. Die insgesamt acht weiteren Methylgruppen des  $^{\text{mes}}\text{NacNac}$ -Liganden (Mesitylreste und Rückgrat-Methylgruppen) können den drei weiteren Singulets bei 1.40 ppm (nach Integration: 6H), 2.08 ppm (12H) und 2.23 ppm (6H) zugeordnet werden. Das Rückgrat-Proton des Liganden ist bei einer chemischen Verschiebung von 4.74 ppm als Singulett zu sehen. Auch hier ist aufgrund der nicht vorhandenen Daten in der Literatur ein Vergleich nicht möglich.



Schema 44: Umsetzung von  $\text{Cp}^*_2\text{Ge}$  mit  $(^{\text{mes}}\text{NacNacMg})_2$ .

Im Gegensatz hierzu führt die Umsetzung von  $\text{Cp}^*_2\text{Ge}$  mit  $^{\text{dipp}}\text{NacNacGa}$  bis zu einer Temperatur von  $130\text{ }^\circ\text{C}$  zu keiner Reaktion.



Schema 45: Umsetzung von  $\text{Cp}^*_2\text{Ge}$  mit  $^{\text{dipp}}\text{NacNacGa}$ .

Wird das Germanocen mit  $^{\text{dipp}}\text{NacNacAl}$  zur Reaktion gebracht, so kommt es bis zu einer Temperatur von  $100\text{ }^\circ\text{C}$  zu keiner Umsetzung. Ab dieser Temperatur reagieren die Edukte langsam ab, es wird jedoch ein sehr unübersichtliches  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aufgenommen, welches keine Zuordnung ermöglicht. Die weitere Aufarbeitung und Identifizierung war leider nicht erfolgreich.



## Schlussfolgerung

Die Reduktionsreaktionen des Stannocens  $\text{Cp}^*_2\text{Sn}$  und des entsprechenden Germanocens  $\text{Cp}^*_2\text{Ge}$  zeigten, dass die Sn-C- bzw. Ge-C-Bindung durch Mg(I)-Reduktionsmittel erfolgreich aktiviert werden. Erneut wird für die Aktivierung der Ge-C-Bindung im Vergleich zur Sn-C-Bindung eine größere Reduktionskraft benötigt, da die Reduktion mit  $(^{\text{dipp}}\text{NacNacMg})_2$  im Gegensatz zu der Umsetzung mit  $(^{\text{mes}}\text{NacNacMg})_2$  nicht gelingt. Außerdem bestätigt sich wieder die Annahme, dass ein geringerer sterischer Anspruch des Liganden am Mg(I)-Zentrum zu einer erhöhten Reduktionskraft führt. Es konnte außerdem gezeigt werden, dass die Sn-C-Bindung des  $\eta^5$ -gebundenen  $\text{Cp}^*$ -Restes zum Zinnzentrum durch die Ga(I)-Verbindung aktiviert werden kann.

**Tabelle 18:** Zusammenfassung der Reduktionsreaktionen von  $\text{Cp}^*_2\text{Sn}$  und  $\text{Cp}^*_2\text{Ge}$ .

	$(^{\text{dipp}}\text{NacNacMg})_2$	$(^{\text{mes}}\text{NacNacMg})_2$	$^{\text{dipp}}\text{NacNacGa}$
<b><math>\text{Cp}^*_2\text{Sn}</math></b>	✓ (−40 °C)	-	✓ (−30 °C)
<b><math>\text{Cp}^*_2\text{Ge}</math></b>	✗ (130 °C)	✓ (−30 °C)	-

## 3.4 Aktivierung von Sn/Ge-Kohlenstoff- und Sn/Ge-Halogenid-Bindungen

Im Folgenden soll erneut versucht werden, die Sn-C- und Ge-C-Bindung zu einem  $\text{Cp}^*$ -Rest zu aktivieren, diesmal jedoch in Anwesenheit einer Sn/Ge-Halogenid-Bindung, um im Vergleich zu den zuvor reduzierten homoleptischen Verbindungen mit Sn/Ge-C-Bindungen andere denkbare Reaktionspfade zugänglich zu machen.

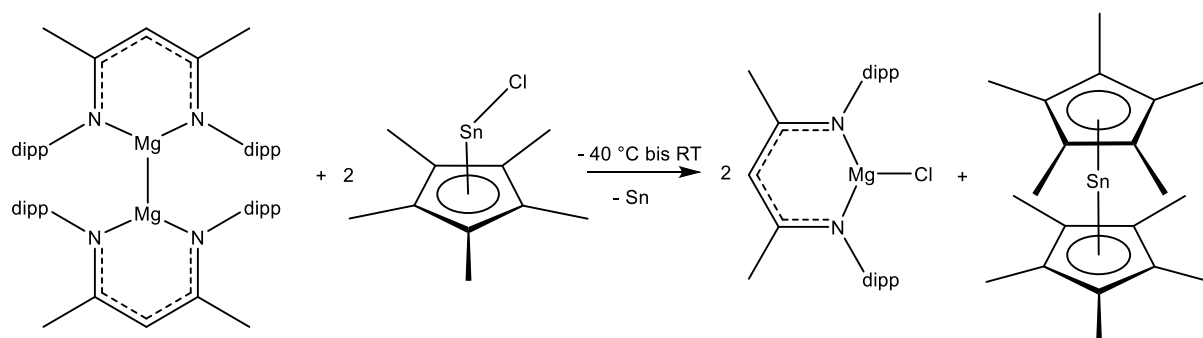
Dafür wurden die asymmetrisch aufgebauten Halbsandwichkomplexe  $\text{Cp}^*\text{SnCl}$ ,  $\text{Cp}^*\text{SnI}$  und  $\text{Cp}^*\text{GeCl}$  dargestellt. Der  $\eta^5$ -gebundene  $\text{Cp}^*$ -Ligand kann seinen Koordinationsmodus flexibel wechseln, im Gegensatz zu  $\sigma$ -gebundenen einfachen Sn-C- oder Ge-C-Bindungen.

### 3.4.1 Reduktion von $\text{Cp}^*\text{SnCl}$ und $\text{Cp}^*\text{GeCl}$

#### Reduktion von $\text{Cp}^*\text{SnCl}$

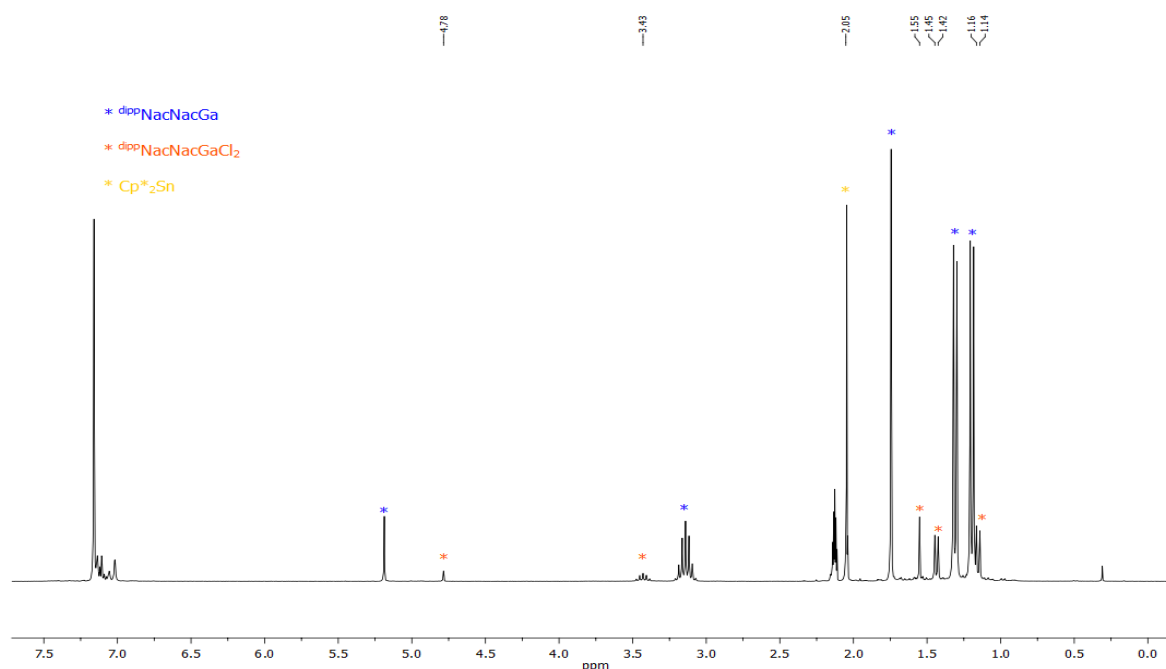
Die Umsetzung von  $\text{Cp}^*\text{SnCl}$  mit  $(^{\text{dipp}}\text{NacNacMg})_2$  führt bereits bei einer Temperatur von etwa −40 °C zur Ausbildung von elementarem Zinn sowie eines unlöslichen weißen Feststoffes. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist nur die Bildung des Stannocens  $\text{Cp}^*_2\text{Sn}$  zu erkennen und Signale mit  $^{\text{dipp}}\text{NacNac}$  Muster, die eine sehr geringe Intensität aufweisen. Dies ist vermutlich auf die Bildung von  $^{\text{dipp}}\text{NacNacMgCl}$  zurückzuführen, welches sehr schlecht in

organischen Lösungsmitteln löslich ist. Im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum bildet sich ein neues Signal bei  $-2131\text{ ppm}$ , was ebenfalls das Vorliegen des Stannocens  $\text{Cp}^*_2\text{Sn}$  bestätigt. Bei der Reaktion kommt es möglicherweise zur intermediären Bildung von  $\text{Cp}^*\text{Sn}$ , welches dann zu elementarem Zinn und dem Stannocen  $\text{Cp}^*_2\text{Sn}$  disproportioniert.



**Schema 46:** Umsetzung von  $\text{Cp}^*\text{SnCl}$  mit  $(\text{dippNacNacMg})_2$ .

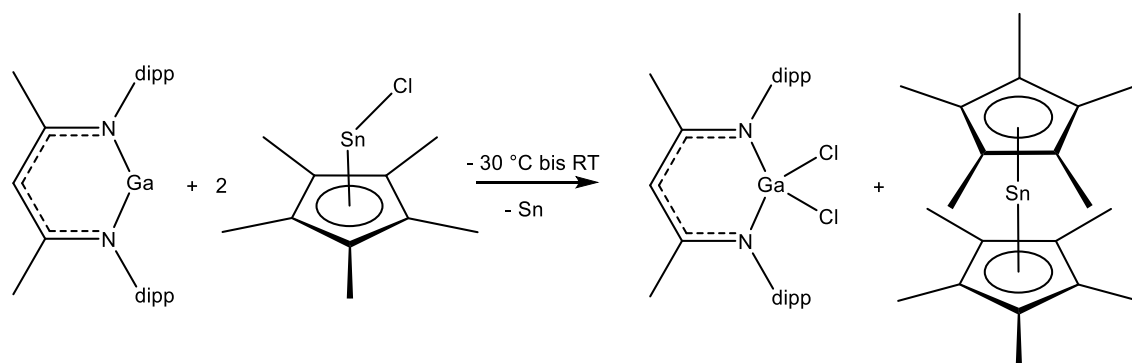
Setzt man  $\text{Cp}^*\text{SnCl}$  mit einer äquimolaren Menge an  $\text{dippNacNacGa}$  um, so färbt sich das Reaktionsgemisch bei einer Temperatur von  $-30\text{ °C}$  innerhalb von kurzer Zeit braun bis schwarz. In Abbildung 55 ist das aufgenommene *in-situ*  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zu sehen. Im Verlaufe der Erwärmung auf Raumtemperatur verändert sich im Spektrum nichts mehr.



**Abbildung 55:** *In-situ*  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von  $\text{dippNacNacGa}$  mit  $\text{Cp}^*\text{SnCl}$  (Verhältnis 1:1).

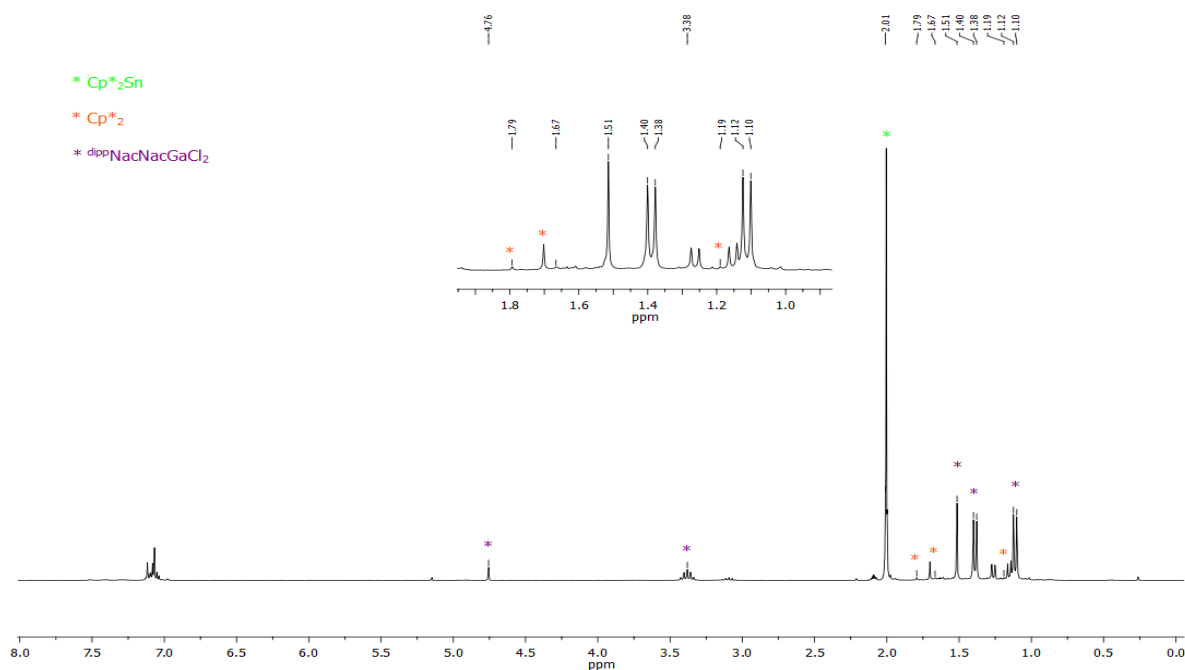
Dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist deutlich zu entnehmen, dass noch sehr viel  $\text{dippNacNacGa}$  vorhanden ist (blau markiert). Des Weiteren bildet sich ein neues Signalset mit  $\text{dippNacNac}$ -Muster, was durch Vergleich mit Literaturangaben<sup>[85]</sup> auf die Bildung von  $\text{dippNacNacGaCl}_2$  zurückzuführen ist (orange markiert). Außerdem bildet sich ein sehr ausgeprägtes Singulett Signal bei einer chemischen Verschiebung von 2.05 ppm, was die Bildung des homoleptischen Stannocens  $\text{Cp}^*_2\text{Sn}$  belegt (gelb markiert).<sup>[86]</sup> Die chemische Verschiebung der Resonanz im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = -2129$  ppm bestätigt die Bildung von  $\text{Cp}^*_2\text{Sn}$ .<sup>[87]</sup> Auch ein Reaktionsbeginn bei einer Temperatur von  $-78$  °C ändert nichts an den gebildeten Produkten. Im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum ist wiederum direkt die Bildung von  $\text{Cp}^*_2\text{Sn}$  zu sehen.

Es wird also aus Gründen der Stöchiometrie aber auch aufgrund der Beobachtung einer Schwarzfärbung (bereits bei einer Temperatur von etwa  $-30$  °C) davon ausgegangen, dass sich bei der Reaktion elementares Zinn bildet.



**Schema 47:** Umsetzung von  $\text{dippNacNacGa}$  mit  $\text{Cp}^*\text{SnCl}$ .

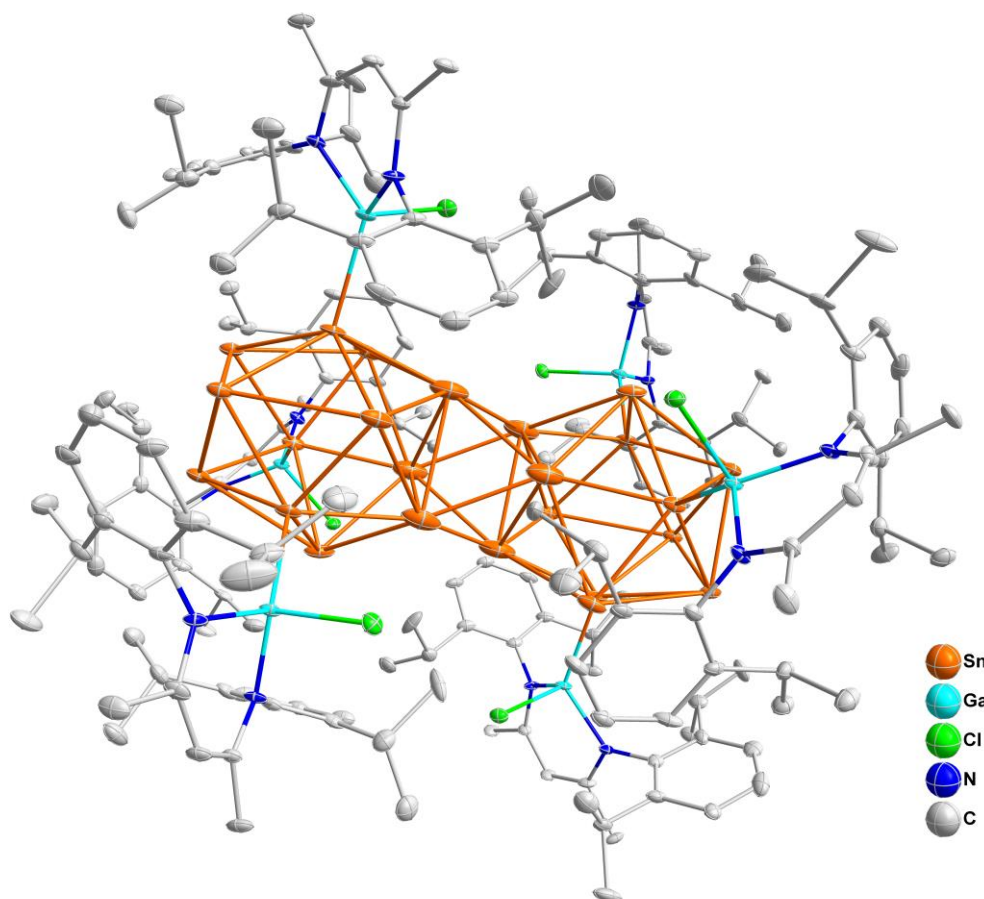
Da sich zuvor gezeigt hat, dass bei äquimolarer Umsetzung sehr viel  $\text{dippNacNacGa}$  im Reaktionsgemisch verbleibt, wird die Reaktion nun mit einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:0.75 ( $\text{Cp}^*\text{SnCl}:\text{dippNacNacGa}$ ) unter analogen Bedingungen durchgeführt. Bei Zugabe von auf  $-30$  °C vorgekühltes Toluol färbt sich die Reaktionslösung innerhalb von wenigen Sekunden schwarz, es wird jedoch keine Ausbildung von Metall oder anderen Feststoffen beobachtet.



**Abbildung 56:** *In-situ*  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von  $\text{dippNacNacGa}$  mit  $\text{Cp}^*\text{SnCl}$  (Verhältnis 0.75:1).

Im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum (Abbildung 56) werden zwei Sätze mit  $\text{dippNacNac}$  Muster detektiert, von denen eines wiederum  $\text{dippNacNacGaCl}_2$  zugeordnet werden kann. Als weiteres Nebenprodukt bildet sich vermutlich  $\text{Cp}^*_2$ , was durch Singulettts bei 1.19 ppm und 1.79 ppm zu sehen ist. Das dritte Singulett der Verbindung sollte bei etwa 1.69 ppm zu sehen sein, wird jedoch von einem anderen Signal überlagert. Des Weiteren ist ein Signal bei 2.01 ppm zu sehen, was erneut auf die Bildung von Decamethylstannocens  $\text{Cp}^*_2\text{Sn}$  hinweist. Im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum ist nur ein Signal bei  $-2129$  ppm zu sehen, was wiederum für die Bildung des Decamethylstannocens spricht und sich bereits bei  $-30$  °C bildet.

Wird die Reaktionslösung in Toluol bei Raumtemperatur für einen Tag gelagert, bilden sich schwarze Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Es bildet sich ein metalloider Sn-Cluster, der von sechs  $\text{dippNacNac(Cl)Ga}$  Einheiten stabilisiert wird (**12**).



**Abbildung 57: Molekülstruktur von 12.**

Die Elektronendichte im Bereich des Clusters lässt sich jedoch, vermutlich aufgrund der schon sehr metallähnlichen Natur des Clusters, nicht zweifelsfrei interpretieren. Daher kann die genaue Anzahl an Zinnatomen nicht mit Sicherheit bestimmt werden. Es lassen sich jedoch in der Elektronendichte des Zinnkerns bestimmte Einheiten gut identifizieren. Die Elektronendichte kann als eine Überlagerung verschiedener Körper interpretiert werden.<sup>[125]</sup> In Abbildung 58 bis Abbildung 62 sind die möglichen Strukturen des Zinnkerns dargestellt, die sich vermutlich im Kristall überlagern. Eine Übersicht der Strukturen inklusive Beschreibung ist in Tabelle 19 aufgeführt.

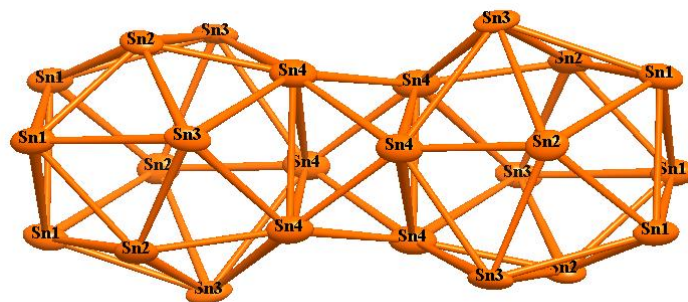


Abbildung 58:  $\text{Sn}_{24}$ -Doppel-Ikosaeder (I).

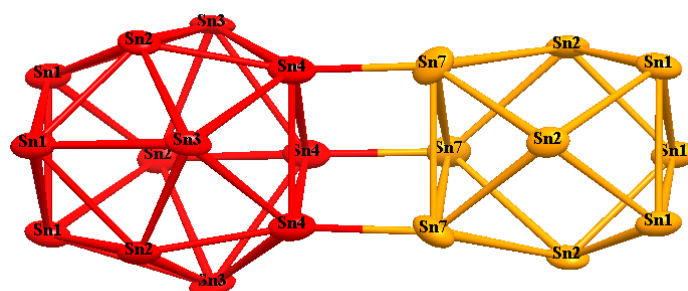


Abbildung 59:  $\text{Sn}_{21}$ -Cluster (II).

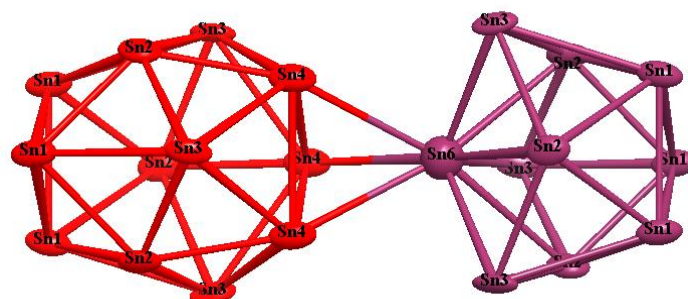
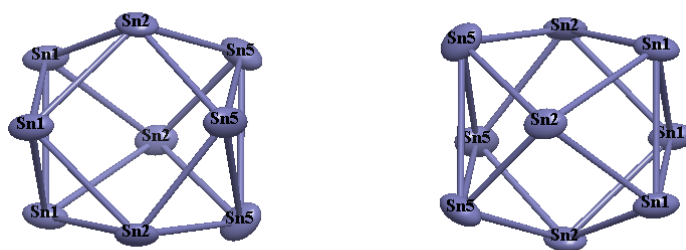
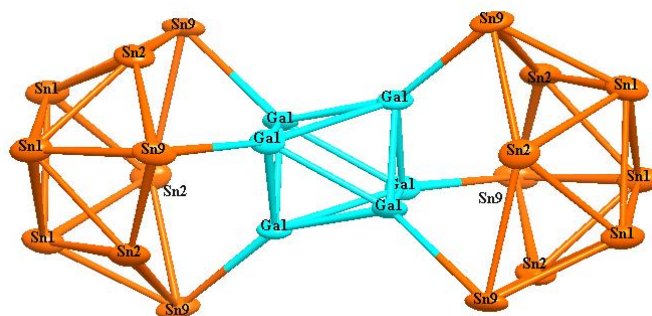


Abbildung 60:  $\text{Sn}_{22}$ -Cluster (III).

Abbildung 61: Sn<sub>9</sub>-Cluster (IV).Abbildung 62: Sn<sub>18</sub>Ga<sub>6</sub>-Cluster (V).Tabelle 19: Zusammenfassung der möglichen, sich überlagernden Zinncluster.<sup>[125]</sup>

<b>Sn<sub>24</sub> (I)</b>	Doppel-Ikosaeder, über Oktaeder verknüpft
<b>Sn<sub>21</sub>-Cluster (II)</b>	Ikosaeder mit Sn <sub>9</sub> -Cluster (Sn1, Sn2, Sn7) über ein trigonales Prisma verknüpft
<b>Sn<sub>22</sub>-Cluster (III)</b>	Ikosaeder mit Sn <sub>10</sub> -Cluster (Sn1, Sn2, Sn3, Sn6) über ein Tetraeder verknüpft
<b>Sn<sub>9</sub>-Cluster (IV)</b>	zwei separate Sn <sub>9</sub> -Cluster
<b>Sn<sub>18</sub>Ga<sub>6</sub>-Cluster (V)</b>	[Sn <sub>9</sub> Ga <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> Cluster (Sn1, Sn2, Sn9, Ga1), verknüpft über ein entlang der 3-zähligen Achse gestrecktes Ga <sub>6</sub> -Oktaeder

Die Besetzungen dieser fünf Möglichkeiten wurden aus den verfeinerten Werten der nur einer Variante zuzuordnenden Atome bestimmt. Ohne weitere diese Hypothese stützende analytische Daten oder quantenchemische Rechnung, die diese Cluster als Energieminimum bestätigen, bleibt die Natur des/der Cluster aber spekulativ. Die Darstellung des Clusters konnte mehrere Male reproduziert werden mit guten Ausbeuten. Es wurde eine Reihe

Löslichkeitsversuche durchgeführt, um eine weitere Analytik zu ermöglichen. Die Kristalle erwiesen sich vollständig unlöslich in Dichlormethan, Tetrahydrofuran, Difluorbenzol, Fluorbenzol sowie Acetonitril. Sogar mit dem sehr polaren 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon schlugen Lösungsversuche fehl. Eine *in-situ* Tieftemperatur-NMR-Messung zur Verfolgung des Reaktionsverlaufes brachte ebenfalls keinen Informationsgewinn. Dazu wurden die Edukte vorgelegt und das auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  vorgekühlte Lösungsmittel (Toluol) hinzugegeben. Zwischen  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  konnten nur sehr breite Signale detektiert werden, die eine Zuordnung nicht ermöglichen. Ab  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  erkennt man dann die Signale von  $^{\text{dipp}}\text{NacNacGaCl}_2$  und  $\text{Cp}^*_2\text{Sn}$ . Die Signale verschieben sich leicht bei höheren Temperaturen (bis RT wurde gemessen), es kommt jedoch nicht zur Ausbildung neuer Signale. Im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum wurde ein Signal detektiert, das sich von einer chemischen Verschiebung von  $-2145\text{ ppm}$  (bei einer Temperatur von  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) allmählich bis auf  $-2129\text{ ppm}$  (bei RT) verschiebt, was laut Literaturangaben der chemischen Verschiebung von  $\text{Cp}^*_2\text{Sn}$  entspricht.<sup>[87]</sup> Auffällig war jedoch auch die Bildung von elementarem Zinn im Falle des Reaktionsbeginns bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ , wie auch schon bei der Umsetzung im Verhältnis 1:1. Vermutlich verändert eine Verringerung der Temperatur aufgrund der Löslichkeitsunterschiede der beiden Edukte die Stöchiometrie und damit den Reaktionsverlauf.

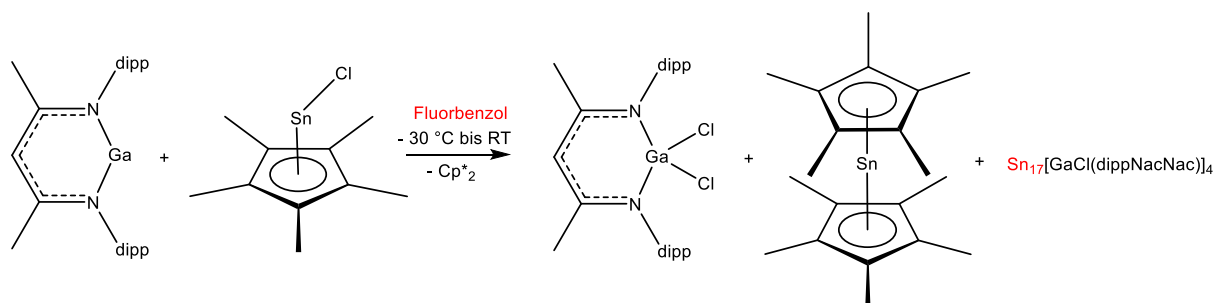
Außerdem wurden Versuche durchgeführt, den Cluster massenspektroskopisch nachzuweisen. Dazu wurde die LIFDI-Technik angewendet, welche eine sehr schonende Ionisierungsmethode darstellt und sich besonders für schwer flüchtige und thermisch labile Moleküle eignet.<sup>[88]</sup> Diese sind jedoch, vermutlich aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Verbindung sowie deren Unlöslichkeit auch in sehr polaren Lösungsmitteln, fehlgeschlagen.

Eine Elementaranalyse brachte aufgrund des sehr hohen Zinnanteils der Verbindung und des daraus resultierenden sehr geringen Anteils an Kohlenstoff und Wasserstoff ebenfalls keine weitere Information. Die Abweichungen des Kohlenstoff- sowie Wasserstoffanteils zwischen den möglichen Verbindungen (I-V) liegen innerhalb der Messungenauigkeiten.

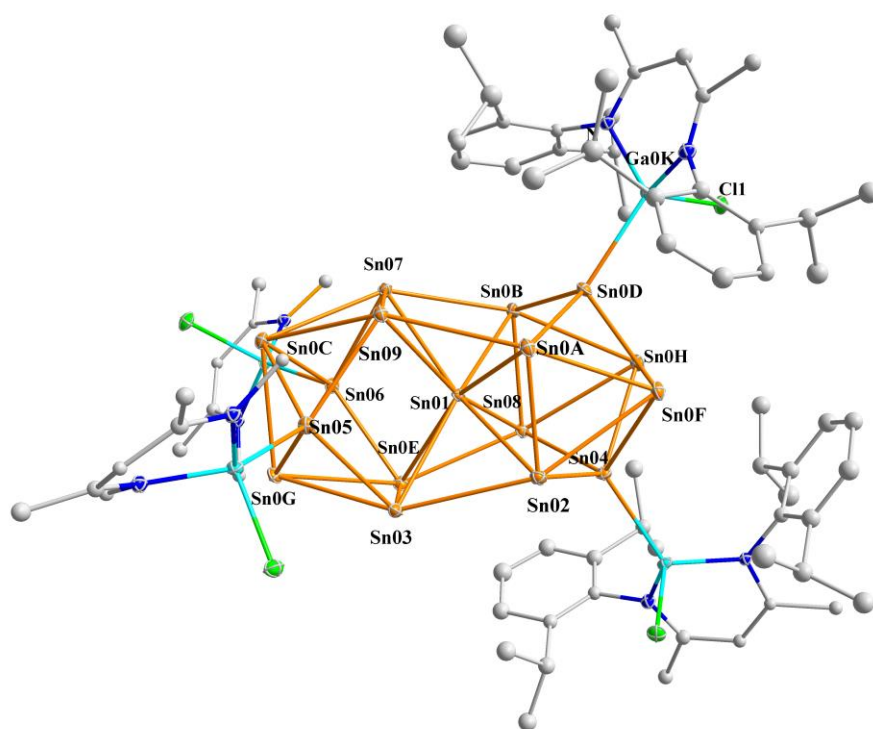
Zur weiteren Aufklärung der Struktur wurde die Reaktion in unterschiedlichen Lösungsmitteln durchgeführt. Dabei wurde im Falle von THF, Hexan und Acetonitril ab einer Temperatur von etwa  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  lediglich die Bildung von elementarem Zinn beobachtet. Auch die Durchführung der Reaktion in Toluol und anschließendem Auskristallisieren in Hexan, THF oder Acetonitril führte lediglich zur Bildung von elementarem Zinn.



Wird die Reaktion jedoch in Fluorbenzol durchgeführt und auskristallisiert, so bilden sich nach einem Tag Lagerung bei RT schwarze Kristalle, die zur Röntgenstrukturanalytik geeignet sind. Es bildet sich in diesem Fall der  $\text{Sn}_{17}$  Cluster mit vier  $\text{dippNacNac}(\text{Cl})\text{Ga}$ -Resten  $[\text{Sn}_{17}\{\text{GaCl}(\text{dippNacNac})\}_4]$  (**13**). (siehe Schema 48)



**Schema 48:** Umsetzung von  $\text{dippNacNacGa}$  mit  $\text{Cp}^*\text{SnCl}$  in Fluorbenzol.



**Abbildung 63:** Molekülstruktur des  $\text{Sn}_{17}$ -Clusters (**13**).

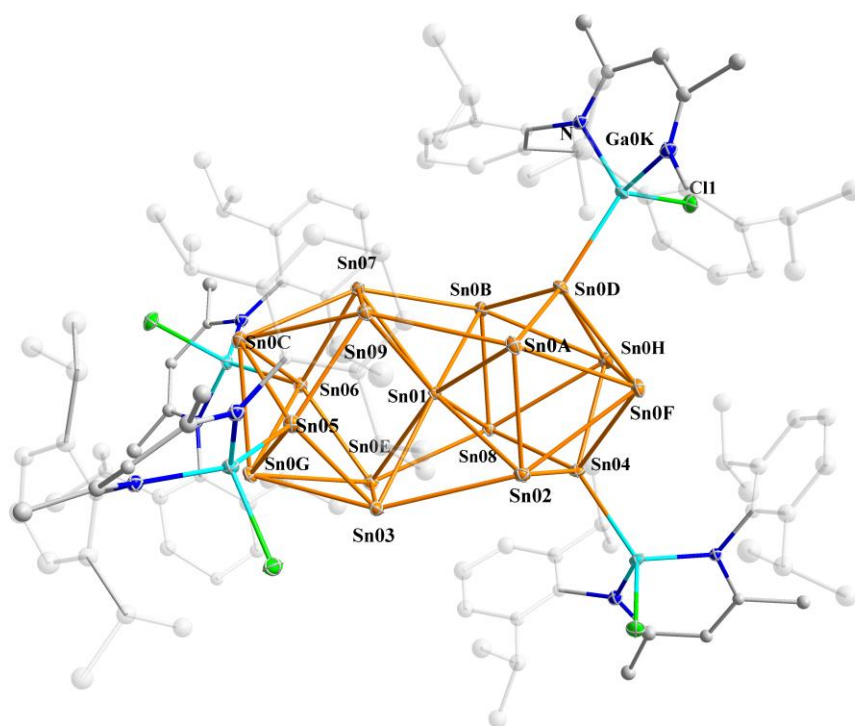


Abbildung 64: Molekülstruktur des Sn<sub>17</sub>-Clusters (13).

Die Wasserstoffatome sowie die dipp-Reste der <sup>dipp</sup>Nacnac(Cl)Ga-Liganden an Sn05 und Sn06 wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt bzw. in der Darstellung in Abbildung 64 in den Hintergrund gestellt (dipp-Reste).

Tabelle 20: Wichtige Bindungswinkel und Bindungslängen von 13.

	Gemessene Werte	Literaturwerte <sup>[30]</sup>
	Bindungslänge [Å]	
Sn01-Sn02	3.102(23)	Werte von 3.072(9) bis 3.123(11) Å
Sn01-Sn03	3.070(23)	
Sn01-Sn07	3.121(23)	
Sn01-Sn08	3.081(22)	
Sn01-Sn09	3.088(22)	
Sn01-Sn0B	3.111(23)	
Sn01-Sn0A	3.112(22)	
Sn01-Sn0E	3.155(22)	

Sn0F-Sn02	3.283(25)	3.285(11)
Sn0D-Ga0K	2.587(31)	Werte von 2.578(15) bis 2.587(13) Å
Sn04-Ga0I	2.593(30)	
Sn05-Ga0J	2.582(30)	
Sn06-Ga0L	2.606(31)	

Verbindung **13** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Molekülen der Verbindung **13** und fünf Molekülen Fluorbenzol in der Elementarzelle.

Die Verbindung wurde bereits 2008 von *Fischer et al.* durch Reduktion von  $\text{SnCl}_2$  mit  $\text{dippNacNacGa}$  dargestellt.<sup>[30]</sup> Die Bindungslängen stimmen recht gut überein, jedoch scheint dort ein Polymorph von **13** vorzuliegen, da der von *Fischer et al.* gemessene Cluster in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  kristallisiert. Der  $\text{Sn}_{17}$ -Kern ist zusammengesetzt aus zwei identischen  $\text{Sn}_9$ -Einheiten, die über eine das zentrale Sn-Atom (hier: Sn01) verknüpft sind. Die  $\text{Sn}_9$ -Einheiten kann man als dreifach überdachte trigonale Prismen beschreiben, (wobei die Dreiecksflächen der Prismen nicht parallel sind) und sind senkrecht zueinander angeordnet. Die Zinnatome mit  $\text{dippNacNac(Cl)Ga}$ -Ligand (Sn0D, Sn04, Sn05, Sn06) zeigen kleine Sn-Sn-Abstände (im Bereich von 2.860(24) Å für Sn04-Sn08 und 2.976(25) Å für Sn0G-Sn06), während die Bindungen um das zentrale Sn-Atom (Sn01) in einer Art verzerrten, pseudokubischen Umgebung deutlich länger sind (von 3.070(23) Å für Sn01-Sn03 bis 3.155(22) Å für Sn01-Sn0E). Der kürzeste Sn-Sn-Abstand liegt zwischen Sn04-Sn08 vor mit 2.860(24) Å, während der längste bei 3.283(25) Å (Sn0F-Sn02) liegt.

Was bereits, wie zuvor erwähnt, bei der Tieftemperaturmessung zu sehen ist, bestätigt sich ebenfalls bei der Umsetzung im größeren Maßstab: Wird die Reaktion mit dieser Stöchiometrie (1:0.75) bei einer Temperatur von  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gestartet, so verändert man aufgrund der geringeren Löslichkeit des  $\text{Cp}^*\text{SnCl}$  im Vergleich zum  $\text{dippNacNacGa}$  vermutlich die vorliegenden Verhältnisse in der Lösung und es bildet sich wie beim Verhältnis 1:1 sofort elementares Zinn. Auch der Einsatz eines stabilisierend wirkenden Donors kann die Ausbildung von Metall nicht verhindern. Dies zeigt die Umsetzung in Gegenwart eines Überschusses an  $(^t\text{Bu})_3\text{P}$ . Es kommt wie bereits in 3.1.1.1 beschrieben zu keiner Wechselwirkung mit dem Phosphan. Die Reaktion läuft analog ab und das Phosphan verbleibt in der Reaktionslösung.

Anschließend wurde untersucht, ob sich der Reaktionsverlauf verändert, wenn  $\text{Cp}^*\text{SnCl}$  mit  $\text{dippNacNacGa}$  im Verhältnis 2:1 zur Reaktion gebracht wird. Die Umsetzung wird ansonsten unter gleichen Bedingungen durchgeführt. Die Lösung färbt sich nach wenigen Minuten braun-schwarz. Es ist unmittelbar zu erkennen, dass Metall entstanden ist. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind keine Signale des  $\text{dippNacNacGa}$  mehr zu erkennen. Es wurden erneut die Resonanzen für  $\text{dippNacNacGaCl}_2$  sowie  $\text{Cp}^*_2\text{Sn}$  detektiert. Es entstehen demnach die gleichen Produkte, jedoch wird durch die Metallbildung deutlich, dass  $\text{dippNacNacGa}$  vermutlich in der Reaktion auch eine koordinierende und somit stabilisierende Wirkung hat.

Die analoge Reaktion wurde mit  $\text{dippNacNacIn}$  durchgeführt, um den vermuteten Einfluss eines Donors in Lösung weiter zu untersuchen. Das Indium sollte im Vergleich zum Gallium nach dem HSAB (Hard and Soft Acids and Bases)-Prinzip der bessere Donor im Bezug auf das Zinnatom sein. Zunächst wurde die Reaktion analog zur Umsetzung mit  $\text{dippNacNacGa}$  in Toluol getestet.  $\text{Cp}^*\text{SnCl}$  wurde mit 0.75 Äquivalenten  $\text{dippNacNacIn}$  umgesetzt, basierend auf den Ergebnissen der Reaktion von  $\text{dippNacNacGa}$  mit  $\text{Cp}^*\text{SnCl}$ . Das Lösungsmittel (Toluol) und die Edukte wurden auf  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  vorgekühlt. Wenige Minuten nach der Zugabe des Lösungsmittels ist in der grünlichen Lösung Metall ausgefallen, was erneut auf die Bildung von elementarem Zinn hinweist.

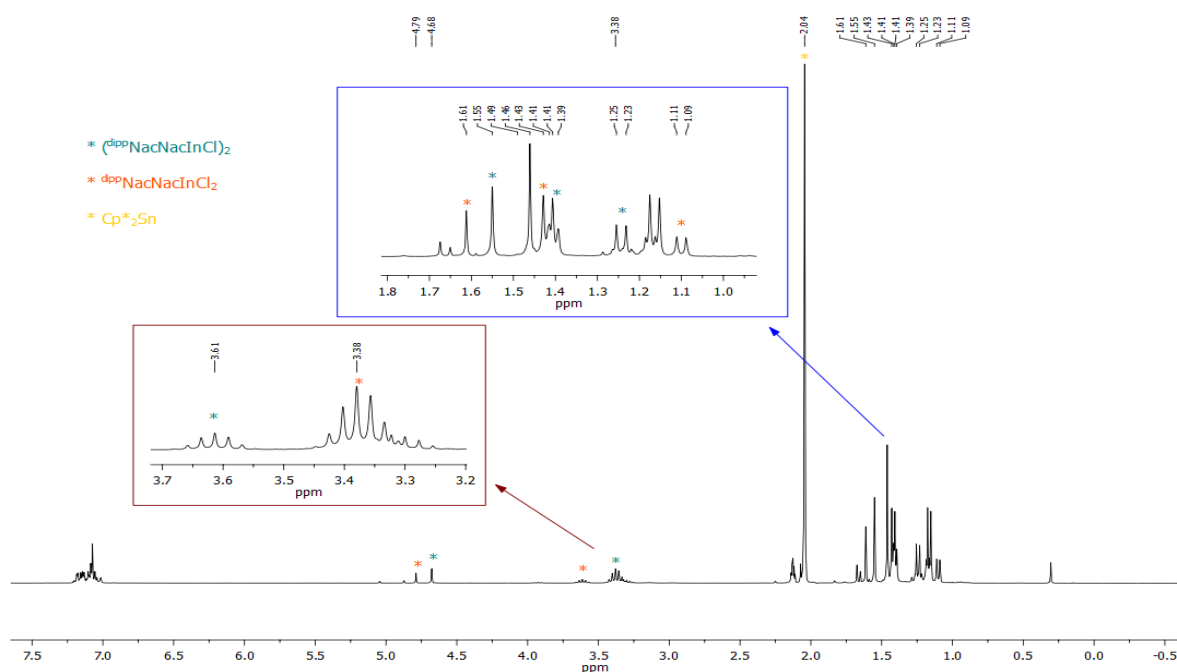
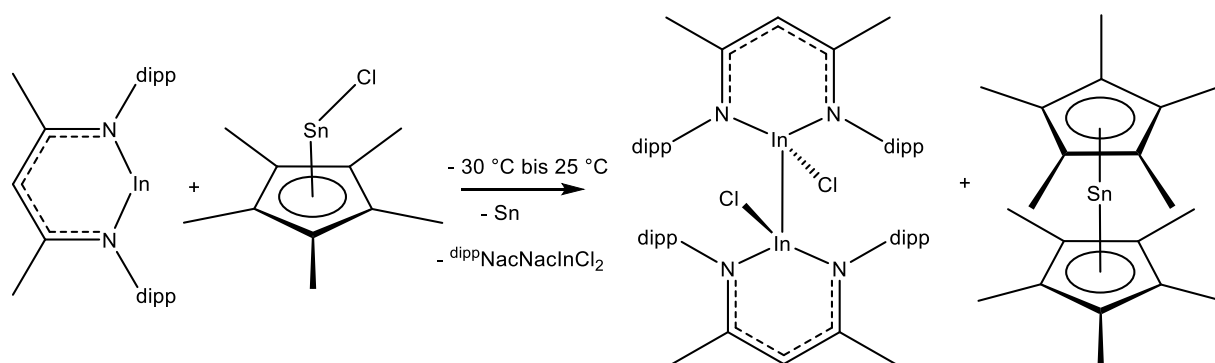


Abbildung 65: *In-situ*  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von  $\text{dippNacNacIn}$  mit  $\text{Cp}^*\text{SnCl}$ .

Es wird ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Lösung (Abbildung 65) gemessen, welches demonstriert, dass in der Lösung keine Edukte mehr vorliegen. Ein charakteristisches Signal im Spektrum ist das Singulett bei  $\delta = 2.04$  ppm (gelb markiert). Es lässt sich wie zuvor bei der Reduktion mit der Ga(I)-Verbindung der Bildung des Decamethylstannocens  $\text{Cp}^*\text{Sn}$  zuordnen. Außerdem kann im Spektrum neben der erwarteten Spezies  $^{\text{dipp}}\text{NacNacInCl}_2$  (orange markiert) die Entstehung des In(II)-Dimeres ( $^{\text{dipp}}\text{NacNacInCl}$ )<sub>2</sub> (blau markiert) beobachtet werden.



**Schema 49:** Umsetzung von  $^{\text{dipp}}\text{NacNacIn}$  mit  $\text{Cp}^*\text{SnCl}$ .

Die Reaktion wird nochmals im Verhältnis 1:1 unter Beibehaltung der übrigen Bedingungen wiederholt. Es wird eine bräunlich-weiße Suspension erhalten. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum können lediglich Signale von  $^{\text{dipp}}\text{NacNacIn}$  detektiert. Wie im Falle der äquimolaren Umsetzung mit  $^{\text{dipp}}\text{NacNacGa}$  führt die Erhöhung des Anteils des (als möglicher Donor stabilisierend wirkenden) Reduktionsmittels nicht zu neuen Produkten. Im Weiteren wurde die Reaktion in Gegenwart von verschiedenen (koordinierenden) Lösungsmittel mit der In(I)-Verbindung wiederholt, um erneut zu untersuchen, ob diese einen stabilisierenden Effekt auf die Produkte haben. Dabei wurden die Reaktionen im gleichen Verhältnis (1:0.75) durchgeführt. Es wurden dafür die Lösungsmittel Acetonitril, THF und Fluorbenzol getestet. Man erkennt eine leichte Abhängigkeit der Temperatur, bei der eine deutliche Metallabscheidung zu sehen ist, je nach eingesetztem Lösungsmittel (Tabelle 21).

**Tabelle 21:** Temperatureffekte des Lösungsmittels:  $^{\text{dipp}}\text{NacNacIn}$  mit  $\text{Cp}^*\text{SnCl}$ .

Lösungsmittel	Temperatur der Metallbildung
THF	ab etwa $-30\text{ °C}$ :
Acetonitril	ab etwa $-25\text{ °C}$ :
Fluorbenzol	ab etwa $-20\text{ °C}$ :

Aus Fluorbenzol konnten durch eintägige Lagerung bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  farblose Kristalle erhalten werden, welche durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurden. Es ist ein Hydroxid-verbrücktes Dimer entstanden. Es lässt sich vermuten, dass während der Lagerung im Kühlschrank Luft in das Schlenkrohr eingedrungen ist, sodass die In-In-Bindung hydrolysiert wurde. Die deutliche Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit wurde ebenfalls von *Power et al.* festgestellt. Bei der Reaktion von  $\text{dippNacNacLi}$  mit  $\text{InCl}$  wurde das entsprechende  $(\text{dippNacNacInCl})_2$  und als Nebenprodukt  $[\text{dippNacNacInCl}(\mu\text{-OH})]_2$  erhalten.<sup>[89]</sup>

Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $\text{P2}_1/\text{c}$  mit vier Molekülen sowie zwei Lösungsmittelmolekülen in der asymmetrischen Einheit.

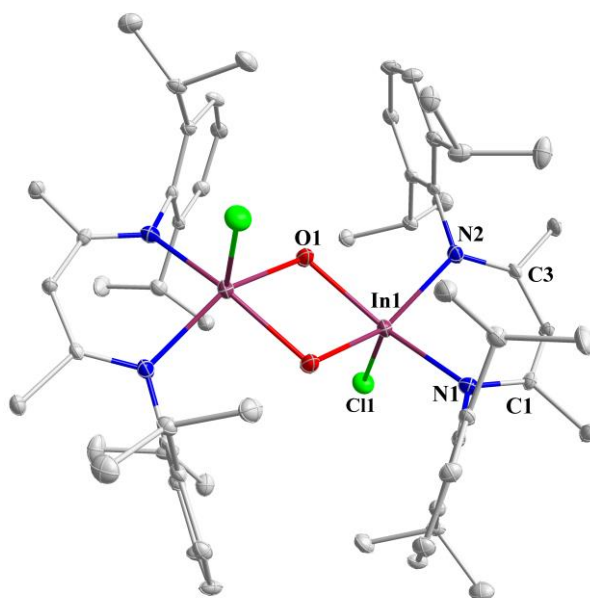


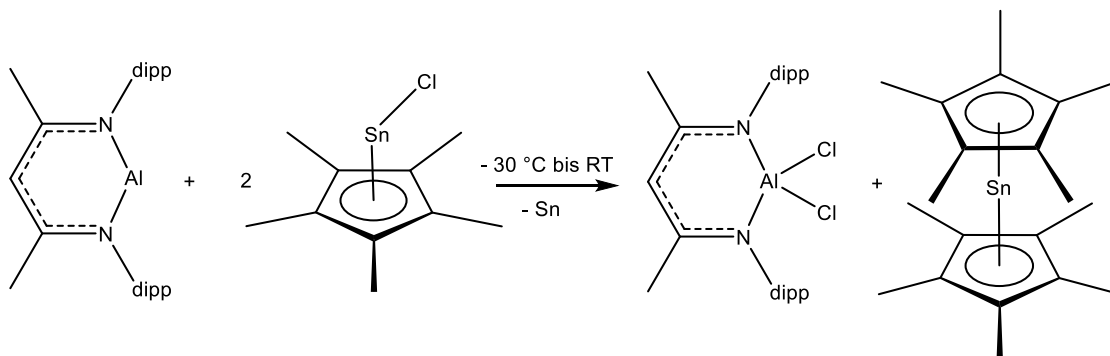
Abbildung 66: Kristallstruktur des Nebenprodukts  $[\text{dippNacNacInCl}(\mu\text{-OH})]_2$ .

Tabelle 22: Vergleich der Daten für  $[\text{dippNacNacInCl}(\mu\text{-OH})]_2$  mit der Literatur<sup>[89]</sup>.

	Gemessene Werte	Literaturwerte <sup>[89]</sup>
<b>Bindungslänge [Å]</b>		
In1-N1	2.173(5)	2.187(12)
In1-N2	2.166(4)	2.165(2)
In1-Cl1	2.379(14)	2.387(4)
In1-O1	2.121(4)	2.114(11)
<b>Bindungswinkel [°]</b>		
N1-In1-N2	87.78(17)	87.26(5)
N2-In1-Cl2	106.22(13)	106.12(4)
N1-In1-Cl1	103.63(14)	103.91(3)
O1-In1-O1#	72.22(17)	71.47(5)

Die Verbindung ist aus einem planaren  $\text{In}_2\text{O}_2$ -Vierring aufgebaut. Da die Struktur bereits in der Literatur diskutiert wurde, wird an dieser Stelle darauf verzichtet.

Anschließend wurde  $\text{Cp}^*\text{SnCl}$  mit  $\text{dippNacNacAl}$  zur Reaktion gebracht, ebenfalls unter den für die Ga(I)-Verbindung als optimal gefundenen Bedingungen (Stöchiometrie 1:0.75, Temperatur von  $-30\text{ °C}$  bis RT).

Schema 50: Umsetzung von  $\text{dippNacNacAl}$  mit  $\text{Cp}^*\text{SnCl}$ .

Es zeigt sich auch hier die Ausbildung von  $\text{dippNacNacAlCl}_2$  analog zu der Reaktion mit der Ga-Verbindung.<sup>[85]</sup> Außerdem kommt es zur Ausbildung von elementarem Zinn, was wiederum darauf hinweist, dass die Al-Spezies als stabilisierender Donor nicht geeignet zu sein scheint. Zudem weist das Singulett bei 2.01 ppm auf die Bildung von  $\text{Cp}^*_2\text{Sn}$  hin.

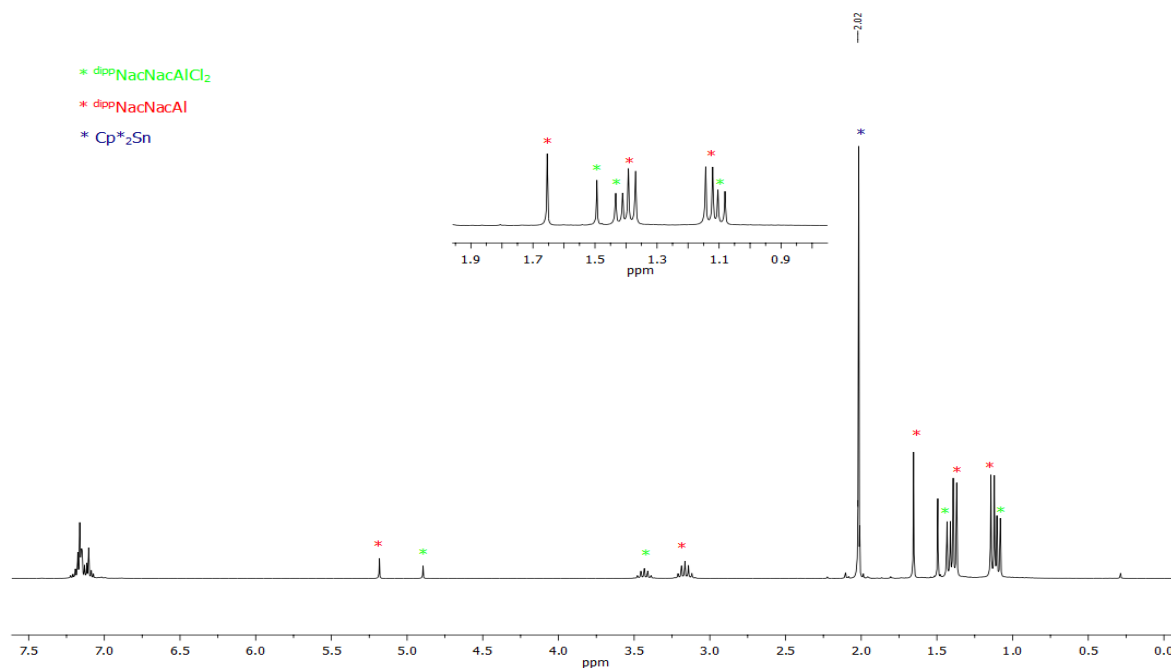


Abbildung 67: *In-situ*  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von  $\text{Cp}^*\text{SnCl}$  mit  $\text{dippNacNacAl}$ .

### Reduktion von $\text{Cp}^*\text{GeCl}$

Um nun den Einfluss des Metallatoms auf den Mechanismus zu untersuchen, wurde  $\text{Cp}^*\text{GeCl}$  mit verschiedenen Reduktionsmitteln umgesetzt.

Die Reaktion mit  $\text{dippNacNacGa}$  als Reduktionsmittel wurde wiederum in einem Verhältnis von 1:0.75 durchgeführt und in Analogie zur Reduktion von  $\text{Cp}^*\text{SnCl}$ , bei einer Temperatur von  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gestartet. Dabei färbt sich die zu Beginn gelbe Reaktionslösung innerhalb weniger Minuten zu einem deutlich dunkleren Rot, es ist jedoch kein Niederschlag zu sehen, sondern eine klare Lösung. Die folgende Abbildung zeigt das direkt nach Zugabe des vorgekühlten Lösungsmittels gemessene Spektrum.



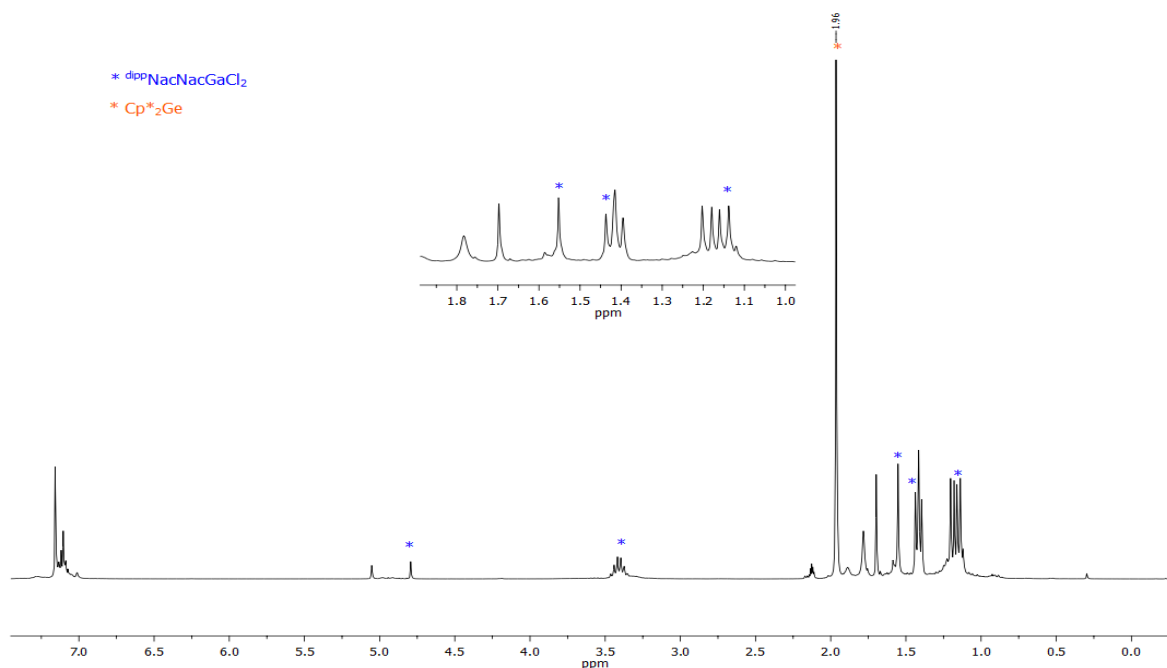
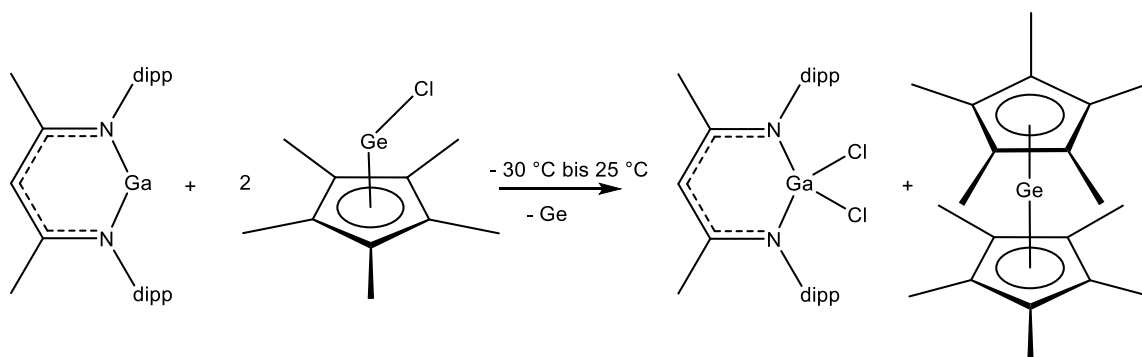


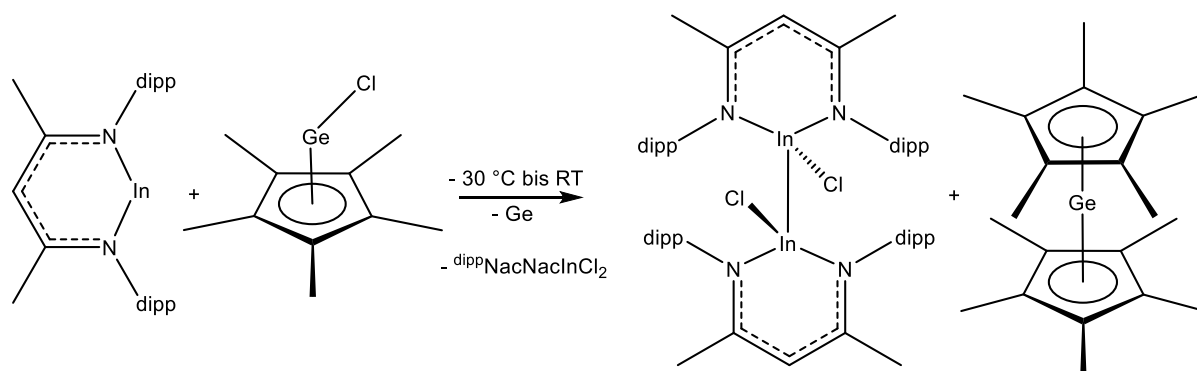
Abbildung 68: *In-situ*  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von  $\text{Cp}^*\text{GeCl}$  mit  $\text{dippNacNacGa}$ .

Man erkennt wieder die Bildung von  $\text{dippNacNacGaCl}_2$ . Die Ge-Cl-Bindung kann demnach durch  $\text{dippNacNacGa}$  gespalten werden. Wie bereits bei der Reaktion des  $\text{Cp}^*\text{SnCl}$  mit  $\text{dippNacNacGa}$  bildet sich ein neues Singulett bei 1.96 ppm, welches in dem Bereich auftritt, in dem das Decamethylgermanocen zu erwarten ist (1.99 ppm).<sup>[90]</sup> Außerdem ist im Spektrum ein weiteres Signalset mit  $\text{dippNacNac}$  Muster zu sehen, welches noch Reste von  $\text{dippNacNacGa}$  sein könnten, obwohl die Verschiebung leicht abweicht. Versucht man die entstandenen Produkte zu kristallisieren, erhält man lediglich farblose Kristalle, die mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie als  $\text{dippNacNacGaCl}_2$  identifiziert und durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden konnten.



Schema 51: Umsetzung von  $\text{dippNacNacGa}$  mit  $\text{Cp}^*\text{GeCl}$ .

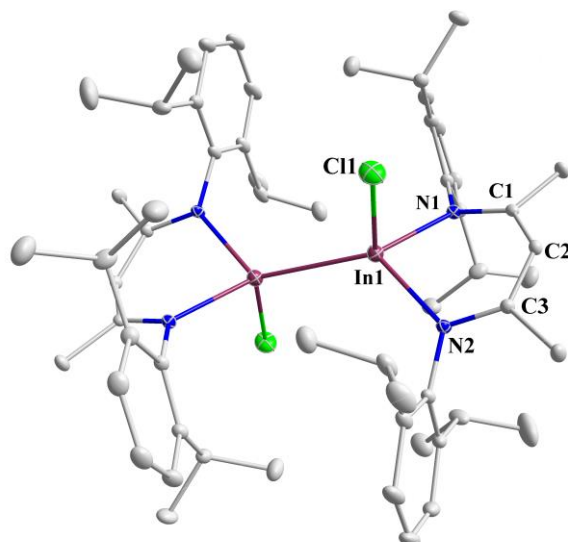
$\text{Cp}^*\text{GeCl}$  wurde ebenfalls mit  $\text{dippNacNacIn}$  unter Beibehaltung der Stöchiometrie (1:0.75) und des Temperaturverlaufes ( $-30\text{ }^\circ\text{C}$  bis RT) umgesetzt.



**Schema 52:** Umsetzung von  $\text{dippNacNacIn}$  mit  $\text{Cp}^*\text{GeCl}$ .

Die Reaktionslösung färbt sich bei einer Temperatur von  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  direkt braun-schwarz und nach einiger Zeit ist ein deutlicher Metallspiegel zu erkennen. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind durch Überlagerungen von Peaks Multipletts erkennbar, die nicht zugeordnet werden können. Die Breite der Signale, die nicht scharf aufgespalten werden, ist ein Hinweis auf eine eingeschränkte Rotation der Substituenten. Auffällig im Spektrum ist das Singulett bei  $\delta = 1.97\text{ ppm}$ , was wiederum der Bildung von  $\text{Cp}^*_2\text{Ge}$  zuzuschreiben ist. Im Bereich  $\delta = 3.09\text{ ppm}$  bis  $3.68\text{ ppm}$  ist ein breites Signal zu erkennen, das durch die Überlagerung von mehreren Septetts zustande kommt. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass bei der Reaktion, wie in Falle der Umsetzung mit der analogen Zinnverbindung, die Komponenten  $(\text{dippNacNacInCl})_2$  und  $\text{dippNacNacInCl}_2$  gebildet werden. Aus einer Lösung in Toluol können bei RT farblose Kristalle isoliert werden, die durch eine Einkristallstrukturanalyse als  $(\text{dippNacNacInCl})_2$  charakterisiert werden und damit die Annahme bestätigen.

Die Verbindung kristallisiert im triklinen Kristallgitter mit der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit drei Molekülen sowie drei Lösungsmittelmolekülen in der asymmetrischen Einheit.



**Abbildung 69:** Molekülstruktur von  $(\text{dippNacNacInCl})_2$ .

Die Verbindung konnte bereits von *Power et al.* 2002 dargestellt werden durch Reaktion von  $\text{dippNacNacLi}$  und  $\text{InCl}$ .<sup>[89]</sup> Tabelle 23 gibt eine Übersicht über einige gemessene Bindungslängen und -winkel im Vergleich mit den Literaturdaten.

**Tabelle 23:** Vergleich mit den Literaturdaten<sup>[89]</sup> für  $(\text{dippNacNacInCl})_2$ .

	Gemessene Werte	Literaturwerte <sup>[89]</sup>
	<b>Bindungslänge [Å]</b>	
In1-In1#	2.809(2)	2.834(7)
In1-N1	2.171(13)	2.169(4)
In1-N2	2.184(13)	2.172(4)
In1-Cl1	2.420(4)	2.414(14)
	<b>Bindungswinkel [°]</b>	
N1-In1-N2	88.15(5)	87.85(16)
N1-In1-Cl1	97.27(3)	99.39(12)
N2-In1-Cl1	99.06(4)	99.80(11)
N1-In1-In1#	130.05(3)	126.60(11)
N2-In1-In1#	125.38(38)	126.75(11)

Die Indiumatome sind vierfach-koordiniert mit einer verzerrt tetraedrischen Umgebung und der In-In-Abstand liegt im Bereich einer typischen In-In-Einfachbindung in neutralen Diindium  $R_2In-InR_2$  Spezies.<sup>[89]</sup> Die größte Abweichung der gemessenen Daten, im Vergleich mit den Literaturdaten, ergibt sich im Falle des Winkels N1-In1-In1# (130.05(3) Å gemessen und 126.60(11) Å in Literatur angegeben). Da die Daten ansonsten recht gut übereinstimmen, wird die Struktur hier nicht weiter diskutiert.

### 3.4.2 Reduktion von $Cp^*SnI$

Da die Umsetzung von  $Cp^*SnCl$  mit  $^{dipp}NacNacGa$  zu metalloiden Clustern geführt hat, soll nun der Einfluss des Halogenidatoms am Zinn untersucht werden. Daher wurde  $Cp^*SnI$  dargestellt und mit Reduktionsmitteln umgesetzt.

$Cp^*SnI$  wird mit  $^{dipp}NacNacGa$  in der gleichen Stöchiometrie (1:0.75) bei einer Temperatur von  $-30\text{ }^{\circ}C$  zur Reaktion gebracht und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Im Spektrum ist zu sehen, dass sich  $^{dipp}NacNacGaI_2$  bildet. Außerdem ist wieder ein Singulett bei 2.05 ppm entstanden, was vergleichbar mit dem Singulett aus der Reaktion mit  $Cp^*SnCl$  und vermutlich auf die Bildung des Stannocens  $Cp^*_2Sn$  zurückzuführen ist. Die zweite Spezies mit charakteristischem  $^{dipp}NacNac$ -Muster ist nicht abreagiertes  $^{dipp}NacNacGa$ . Bei Zugabe des Lösungsmittels färbt sich die Reaktionslösung bereits bei einer Temperatur von  $-30\text{ }^{\circ}C$  sofort schwarz, was auf die Bildung von elementarem Zinn hinweist.

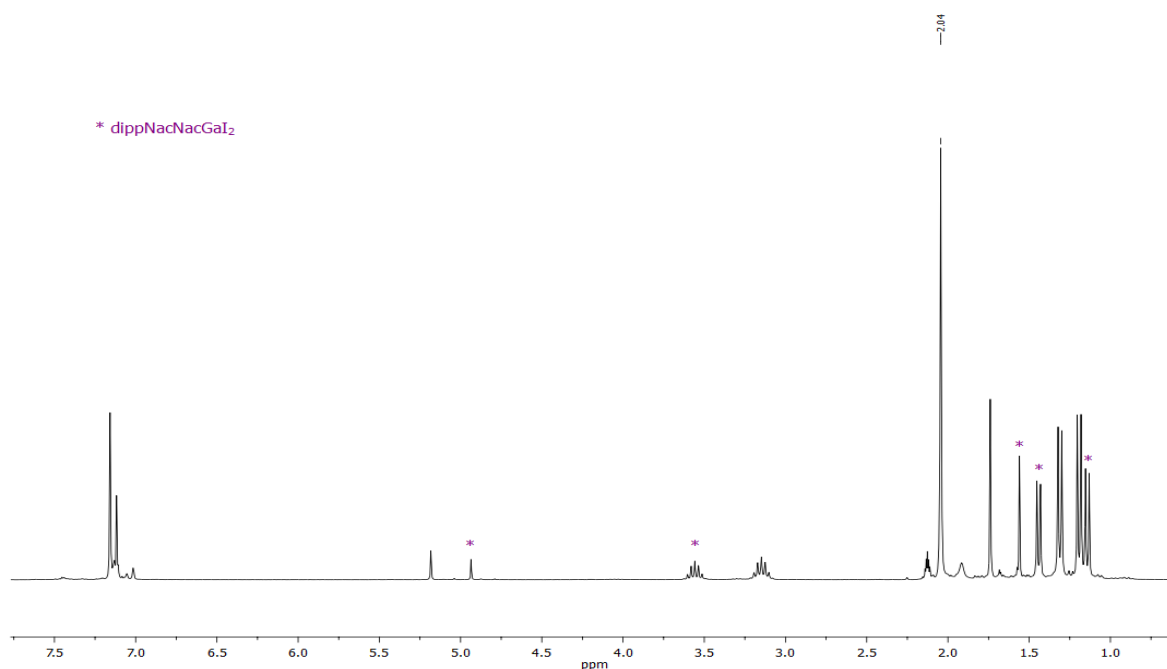
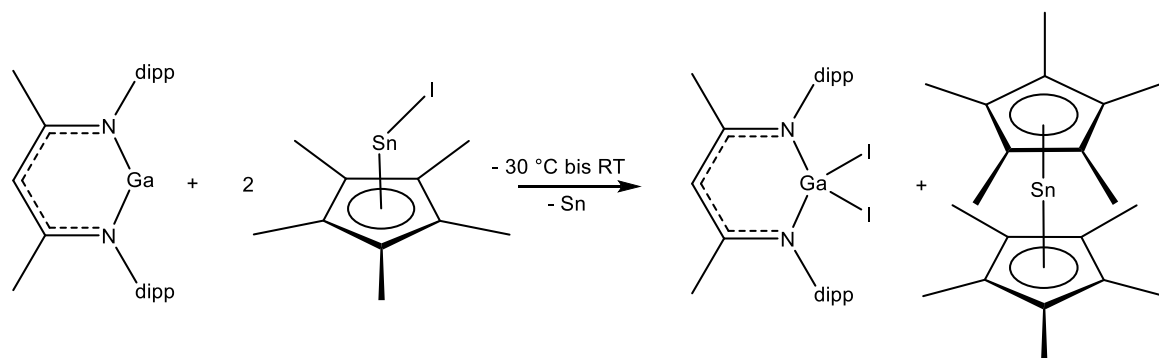


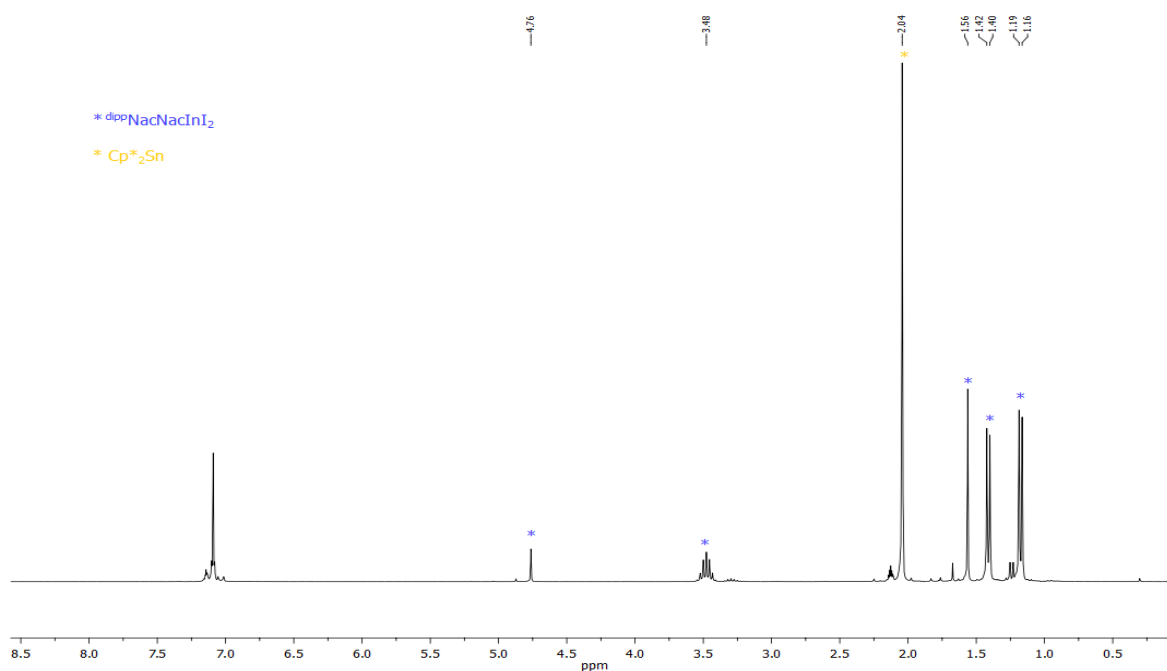
Abbildung 70: *In-situ*  $^1H$ -NMR-Spektrum der Reaktion von  $^{dipp}NacNacGa$  mit  $Cp^*SnI$ .



**Schema 53:** Umsetzung von  $\text{dippNacNacAl}$  mit  $\text{Cp}^*\text{SnI}$ .

Die Sn-I-Bindung kann demnach ebenfalls durch die Ga(I)-Spezies aktiviert werden. Es kann jedoch kein analoger metalloider Cluster detektiert werden.

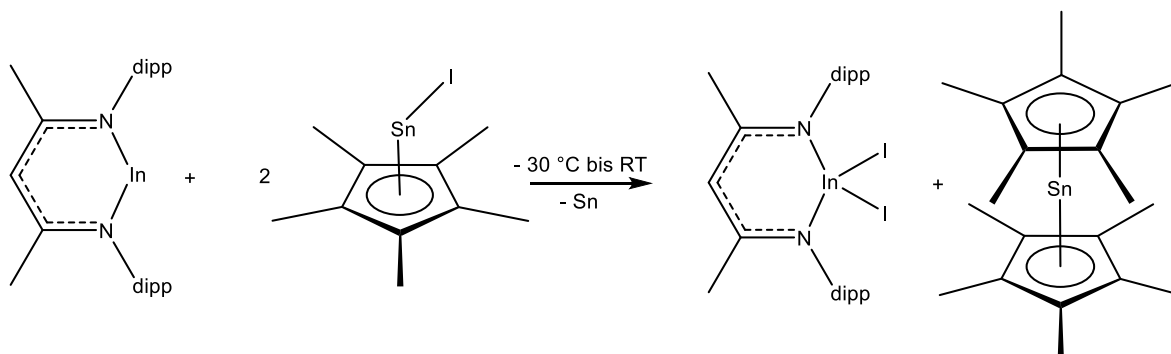
$\text{Cp}^*\text{SnI}$  wurde zum Vergleich ebenfalls unter denselben Bedingungen mit 0.75 Äquivalenten  $\text{dippNacNacIn}$  bei einer Temperatur von  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  umgesetzt. Nach der Zugabe des vorgekühlten Lösungsmittels färbte sich die gelbe Lösung nach wenigen Minuten schwarz. Es hat sich aus der Reaktionslösung ein schwarzer Feststoff abgesetzt, bei dem es sich vermutlich um elementares Zinn handelt.



**Abbildung 71:** *In-situ*  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von  $\text{Cp}^*\text{SnI}$  mit  $\text{dippNacNacIn}$ .

Dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 71) ist zu entnehmen, dass  $\text{dippNacNacInI}_2$  entstanden ist, was erneut mittels Literaturabgleich bestätigt werden kann.<sup>[85]</sup> Bei  $\delta = 2.04$  ppm ist ein

weiteres Singulett zu finden, welches erneut Decamethylstannocen zugeordnet werden kann. Es bildet sich in diesem Falle kein zur Reaktion mit  $\text{Cp}^*\text{SnCl}$  analoge Indium(II)-Verbindung aus  $(^{\text{dipp}}\text{NacNacInI})_2$  sondern lediglich die zu erwartende Indium(III)spezies  $^{\text{dipp}}\text{NacNacInI}_2$ .



Schema 54 Umsetzung von  $^{\text{dipp}}\text{NacNacIn}$  mit  $\text{Cp}^*\text{SnI}$ .

### Schlussfolgerung

Es konnte gezeigt werden, dass die Umsetzungen der  $\text{Mg(I)}$ -Verbindung mit den Halbsandwichkomplexen  $\text{Cp}^*\text{SnCl}$  und  $\text{Cp}^*\text{GeCl}$  nach einem anderen Mechanismus ablaufen als die Umsetzungen mit  $\text{Cp}^*_2\text{Sn}$  und  $\text{Cp}^*_2\text{Ge}$ . Es kommt möglicherweise aufgrund der intermediären Bildung von  $\text{Cp}^*\text{E}$  und nachfolgender Disproportionierung zu elementarem Germanium bzw. Zinn und gleichzeitiger Übertragung des  $\text{Cp}^*$ -Liganden auf ein weiteres Zinn- bzw. Germaniumatom zur Ausbildung von  $\text{Cp}^*_2\text{E}$  ( $\text{E} = \text{Sn/Ge}$ ). Des Weiteren kommt es zur Übertragung des Halogenidliganden auf das Magnesiumatom. Bei der Reaktion mit dem  $\text{Ga(I)}$ -Reduktionsmittel kommt es ebenfalls zur Ausbildung des Germanocens/Stannocens und elementarem Germanium/Zinn. Die Halogenidliganden werden unter Reduktion auf das Galliumzentrum übertragen. Lediglich bei der Reaktion von  $\text{Cp}^*\text{SnCl}$  mit  $\text{Ga(I)}$  kommt es zur Bildung metalloider Clusterverbindungen. Demnach gelingt auch die Aktivierung der  $\text{E-C}$ -Bindung mit  $\text{Ga(I)}$  als Reduktionsmittel. Die Reduktionen mit der  $\text{In(I)}$ -Verbindung verlaufen in allen Fällen unter vollständiger Reduktion des Zinn- bzw. Germaniumzentrums, Bildung von  $\text{Cp}^*_2\text{E}$  und Übertragung der Halogenidliganden auf das Indium unter Oxidation. Je nach Halogenid bildet sich entweder nur das  $\text{Ga(II)}$ -Halogenid oder ein Gemisch aus  $\text{Ga(II)/Ga(I)}$ -Halogenid.

Tabelle 24: Zusammenfassung der Reduktionsreaktionen von Cp\*SnCl, Cp\*Ge und Cp\*SnI.

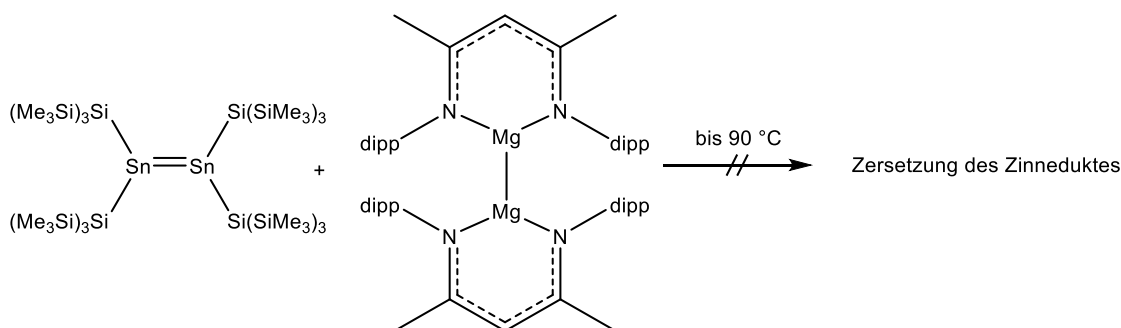
	(dippNacNacMg) <sub>2</sub>	dippNacNacGa	dippNacNacIn	dippNacNacAl
<b>Cp*SnCl</b>	✓ (−40 °C)	✓ (−30 °C)	✓ (−30 °C)	✓ (−30 °C)
<b>Cp*GeCl</b>	-	✓ (−30 °C)	✓ (−30 °C)	-
<b>Cp*SnI</b>	-	✓ (−30 °C)	✓ (−30 °C)	-

### 3.5 Aktivierung von Sn-Silicium-Bindungen

Da in der Literatur auch in diesem Fall keine Beispiele von Reaktionen vorliegen, bei denen E-Si-Bindungen selektiv durch solche niedervalenten Hauptgruppenmetallverbindungen aktiviert werden konnten, soll dies nun ebenfalls untersucht werden.

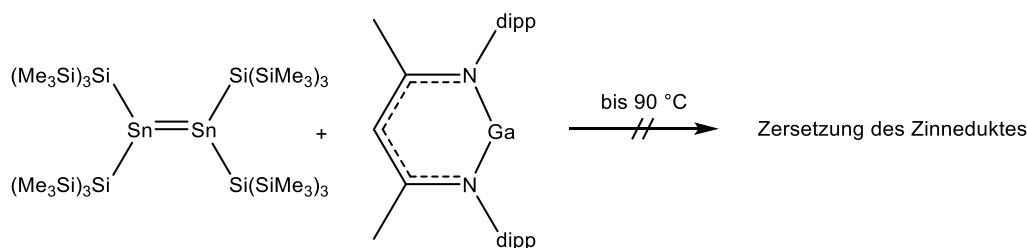
#### 3.5.1 Reduktion von $\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2$

Die Umsetzung von  $\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2$  mit  $(\text{dippNacNacMg})_2$  führt bei RT zu keiner Umsetzung, es werden lediglich die beiden Edukte im  $^1\text{H}$ -NMR- sowie im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum detektiert. Auch bei höheren Temperaturen (90 °C) kommt es nicht zu einer Reduktion, sondern lediglich zur Zersetzung.



Schema 55: Umsetzung von  $\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2$  mit  $(\text{dippNacNacMg})_2$ .

Analog wurde bei der Reaktion mit  $\text{dippNacNacGa}$  auch bei hohen Temperaturen (90 °C) lediglich Zersetzungsprodukte gebildet.



Schema 56: Umsetzung von  $\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2$  mit  $\text{dippNacNacGa}$ .

Im Falle der äquimolaren Reaktion von  $\text{dippNacNacAl}$  mit  $\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2$  kommt es bei Raumtemperatur nach 48 h zu einer deutlichen Grünfärbung der zu Beginn rotbraunen Lösung. Nach weiteren 48 h zeigt sich eine intensive Braunfärbung der Lösung. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Lösung nach vier Tagen ist in Abbildung 72 dargestellt.



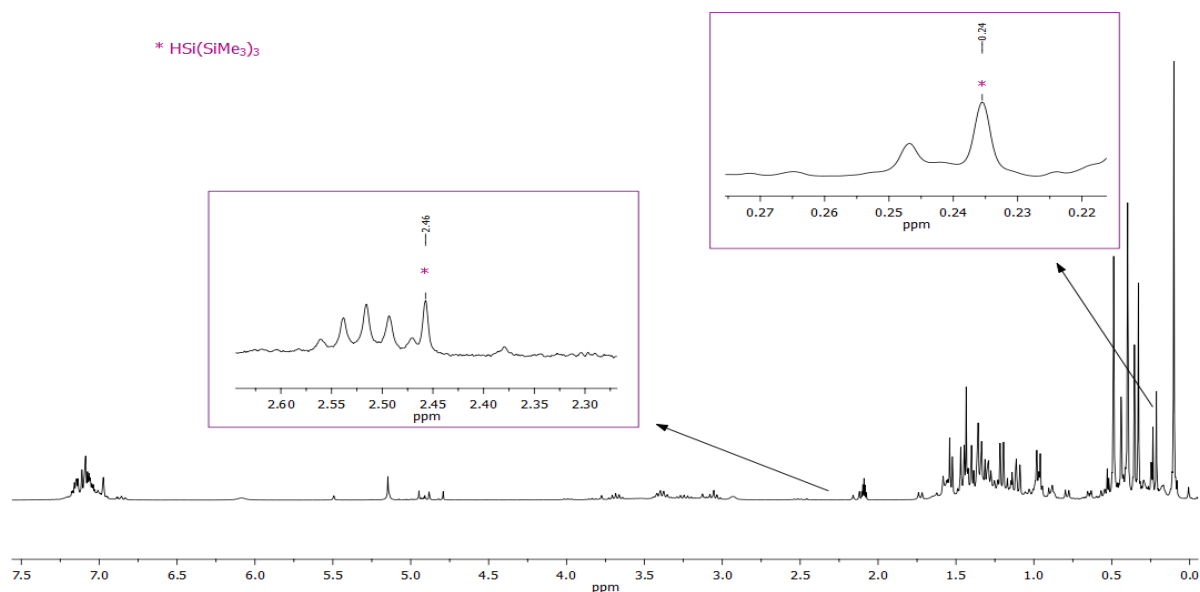
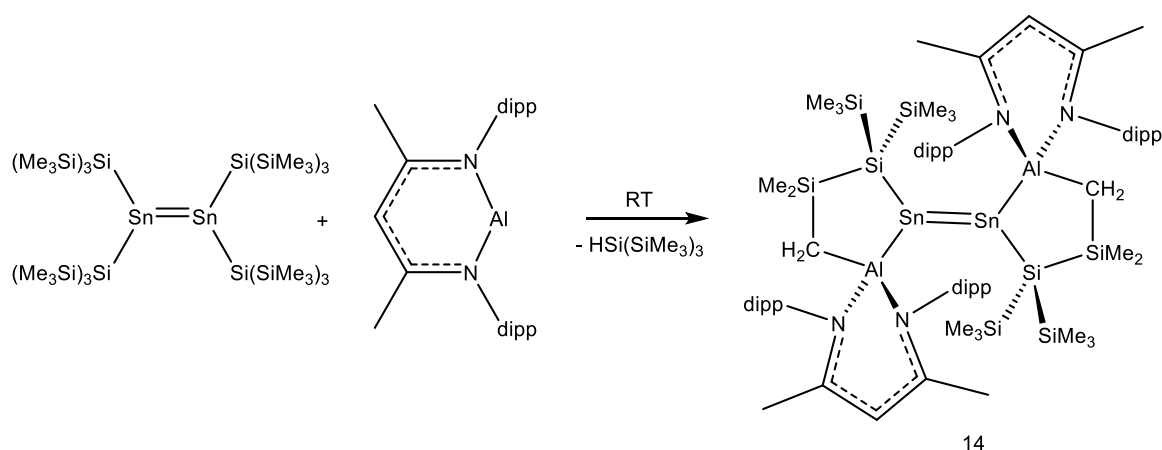


Abbildung 72: *In-situ*  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von  $\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2$  mit  $\text{dippNacNacAl}$ .

Die Signale bei 0.24 ppm sowie 2.46 ppm weisen auf die Bildung von protoniertem Hypersilylrest  $\text{HSi}(\text{SiMe}_3)_3$  hin.

Aus der braunen Reaktionslösung können nach weiteren zwei Tagen braune Kristalle erhalten werden, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Es bildet sich das  $\text{dippNacNacAlSn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]$ -Dimer (**14**) wobei  $\text{HSi}(\text{SiMe}_3)_3$  als Nebenprodukt entsteht (Schema 57).



Schema 57: Umsetzung  $\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2$  mit  $\text{dippNacNacAl}$  zu **14**.

Verbindung **14** kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einem Molekül und einem Lösungsmittelmolekül in der Elementarzelle.

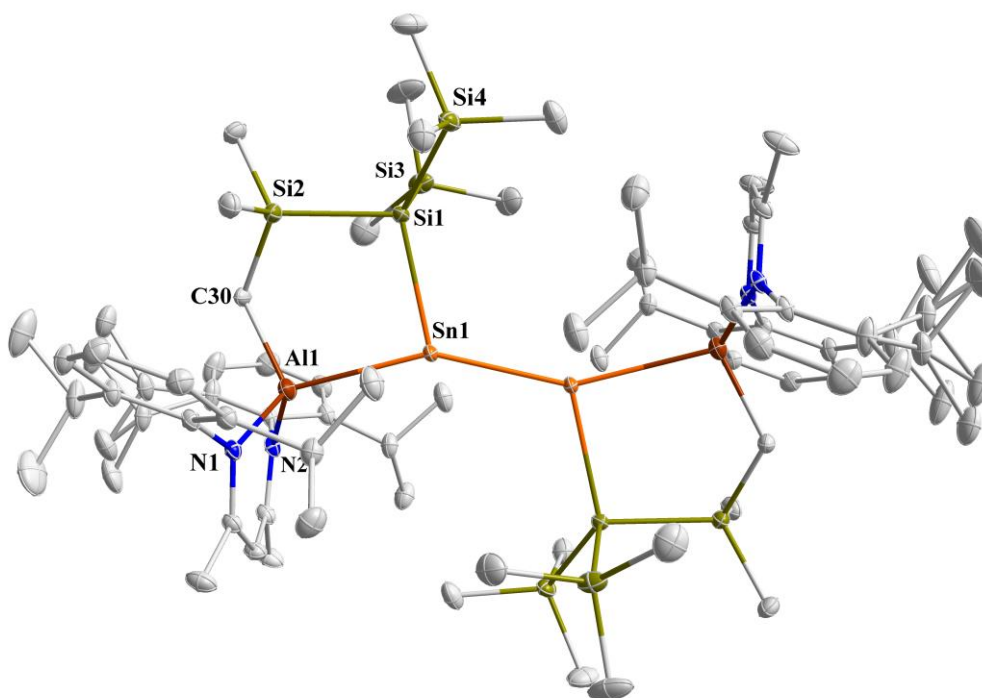


Abbildung 73: Molekülstruktur von 14.

Zur besseren Übersichtlichkeit werden die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

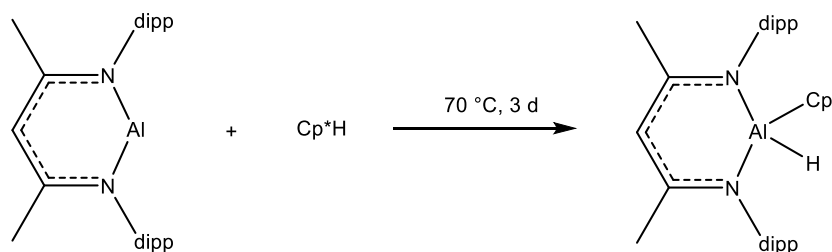
Tabelle 25: Wichtige Bindungswinkel und Bindungslängen von 14.

	Bindungslänge [Å]		Bindungswinkel °
Sn1-Al1	2.806(4)	Sn1'-Sn1-Al1	150.19(16)
Sn1-Sn1'	2.695(4)	Si1-Sn1-Al1	91.91(17)
Sn1-Si1	2.625(7)	Si1-Sn1-Sn1'	114.72(15)
Al1-C30	1.962(22)	Si2-Si1-Sn1	101.57(22)
Al1-N1	1.922(15)	C30-Al1-Sn1	102.93(55)
Al1-N2	1.926(16)	N1-Al1-Sn1	116.22(45)
		N2-Al1-Sn1	118.91(49)

Die Geometrie um das Zinnatom lässt sich am besten als verzerrt trigonal-planar beschreiben, wobei der Sn1'-Sn1-Al1-Winkel mit 150.19(16)° deutlich größer ist als der Si1-Sn1-Al1-Winkel mit 91.91(17)°. Dies ist vermutlich auf die Bildung des Fünfringes (Sn1-Si1-Si2-C30-Al1) zurückzuführen, was die Struktur in diese Konformation zwingt. Das Aluminiumatom

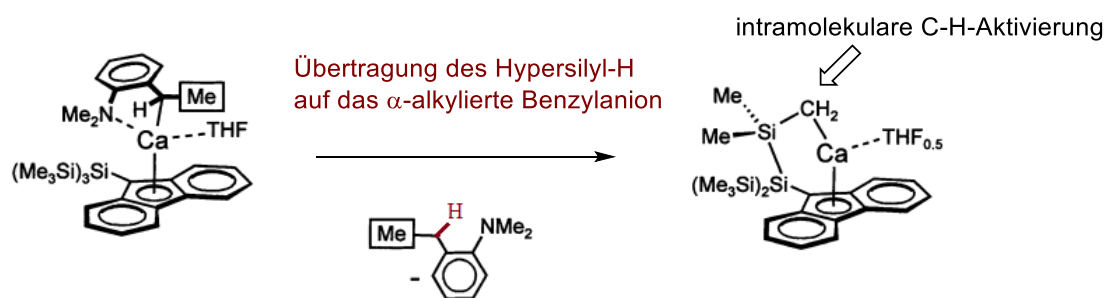
befindet sich in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung (Bindungswinkel zwischen  $96.41(69)^\circ$  für den N1-Al1-N2-Winkel und  $118.91(49)^\circ$  für den N2-Al1-Sn1-Winkel). Auch in diesem Fall kann die Verzerrung der Geometrie vermutlich auf die Ausbildung des Fünfringes zurückgeführt werden. Die Sn1-Sn1'-Bindungslänge liegt mit  $2.695(4) \text{ \AA}$  im Bereich von Sn-Sn-Dreifachbindungen.<sup>[14]</sup> Die Suche in der CSD-Datenbank ergibt für eine Sn-Al-Bindung zwei Ergebnisse. Das von *Veith et al.* bereits 1985 dargestellte  $[(\text{SnN}^t\text{Bu})_4(\text{AlCl}_3)_2]$ <sup>[91]</sup> mit einer Bindungslänge von  $2.78(1) \text{ \AA}$  für die Sn-Al-Bindung und das 2012 von *Zeckert et al.* veröffentlichte  $[\text{Yb}\{\text{Sn}(2\text{-py}^R)_3\text{AlMe}_3\}_2]$ <sup>[92]</sup> ( $\text{py}^R = \text{C}_5\text{H}_3\text{N-5-Me}$ ) mit einer Bindungslänge von  $2.831(10) \text{ \AA}$  für die Sn-Al-Bindung. Die für **14** gemessene Sn-Al-Bindungslänge liegt mit  $2.806(4) \text{ \AA}$  genau zwischen diesen Werten.

*Nikonov et al.* berichteten 2014 von ersten Beispielen einer oxidativen Addition einiger stabiler H-X  $\sigma$ -Bindungen ( $X = \text{H}, \text{B}, \text{C}, \text{Si}, \text{N}, \text{P}, \text{O}$ ) an das Al(I)-Zentrum von  $\text{dippNacNacAl}$ .<sup>[93]</sup> Die Möglichkeit zur Aktivierung solch stabiler Bindungen liegt vermutlich in der elektronischen Situation begründet. Das Aluminiumzentrum trägt ein freies Elektronenpaar und weist zudem ein leeres antibindendes  $\pi^*$ -Orbital (Al-N) auf. Diese Bedingungen erinnern an Übergangsmetallverbindungen, die in der Lage sind, solche robusten Bindungen zu aktivieren. *Nikonov et al.* untersuchten ebenfalls die Aktivierung von C-H-Bindungen. Sie berichten, dass  $\text{dippNacNacAl}$  weder mit den  $sp^2$ -hybridisierten C-H-Bindungen von Benzol, Toluol oder terminalen Alkenen noch mit den  $sp$ -hybridisierten C-H-Bindungen von Alkinen reagiert. Jedoch konnte die C-H-Bindung des sterisch anspruchsvollen Pentamethylcyclopentadien ( $\text{Cp}^*\text{H}$ ) bei  $70^\circ\text{C}$  aktiviert werden. Es kommt zu einer oxidativen Addition an das Al(I)-Zentrum.<sup>[93]</sup>



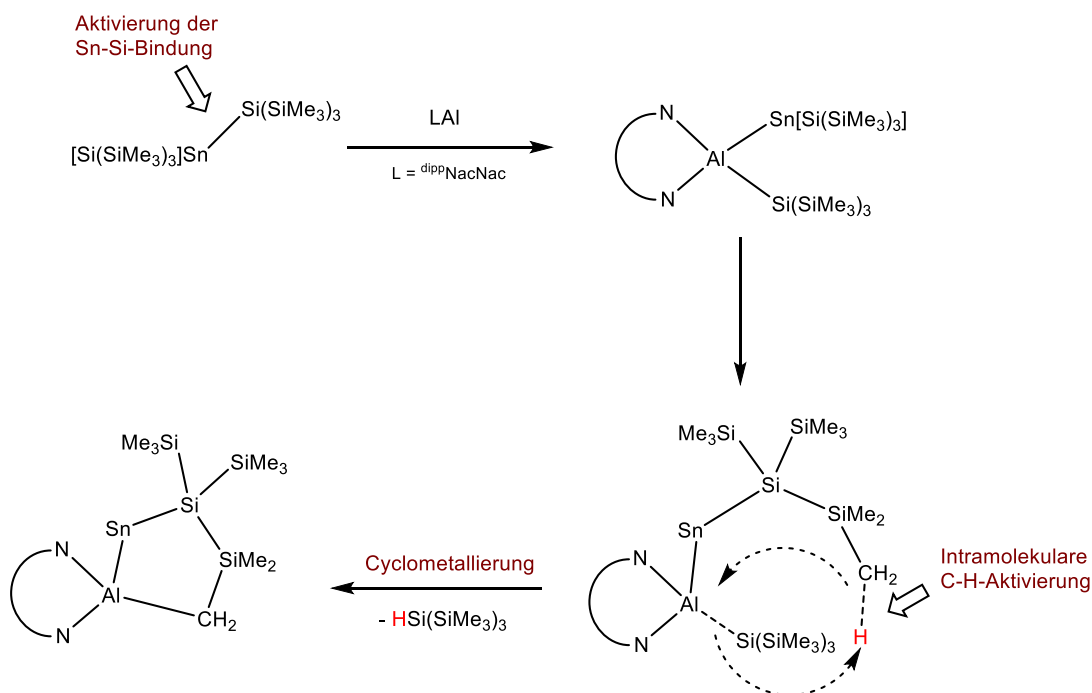
**Schema 58:** Oxidative Addition der C-H-Bindung des  $\text{Cp}^*\text{H}$  an  $\text{dippNacNacAl}$ .<sup>[93]</sup>

Für die Aktivierung des Hypersilylrestes  $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$  gibt es in der Literatur zwei Beispiele, nämlich die Addition der C-H-Bindung einer Methylgruppe des  $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ -Restes an ein Tantalzentrum<sup>[94]</sup>, sowie die intramolekulare C-H-Aktivierung der Methylgruppe des  $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ -Restes an einem Calciumzentrum (siehe Schema 59).<sup>[95]</sup>



Schema 59: Intramolekulare C-H-Aktivierung eines Ca-Komplexes.<sup>[95]</sup>

Dabei kommt es zur Übertragung des Hypersilyl-Protons auf das  $\alpha$ -alkylierte Benzylanion, welches dann als neutrale Spezies eliminiert wird (siehe Schema 59). Dieser Mechanismus stellt eine intramolekulare C-H-Aktivierung (oder auch Cyclometallierung) dar<sup>[95]</sup>, welche vor allem für frühe Übergangsmetalle üblich ist.<sup>[96,97,98,99]</sup> Bei der Bildung von **14** ist ein ähnlicher Reaktionsverlauf vorstellbar (Schema 60). Im ersten Schritt kommt es vermutlich zur oxidativen Addition der Sn-Si-Bindung an das Aluminiumzentrum. Diese Art der Reaktion ist mit anderen Bindungen, wie bereits erläutert, für das <sup>dipp</sup>NacNacAl zuvor gezeigt worden.<sup>[93]</sup> Im Anschluss daran könnte eine intramolekulare C-H-Aktivierung, wie im Falle des Calciumkomplexes, stattfinden. In einer Art 1,5-Eliminierung wird das Proton einer Methylgruppe des Hypersilylrestes auf das Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Anion, das am Aluminiumzentrum koordiniert ist, übertragen und als neutrales HSi(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> abgespalten.



Schema 60: Möglicher Reaktionsverlauf zur Bildung von **14**.

Der Reaktionsverlauf ist in Schema 60 nur für ein Aluminiumzentrum von **14** gezeigt worden. Eventuell kommt es im Anschluss an die Cyclometallierung zur Dimerisierung über die Zinnatome und damit zur Bildung von **14**. Es kann jedoch auch nicht ausgeschlossen werden, dass dies zu einem früheren Zeitpunkt des Reaktionsverlaufes geschieht.

Das nachfolgend abgebildete Spektrum (Abbildung 74) wurde von den Kristallen der Verbindung **14** aufgenommen.

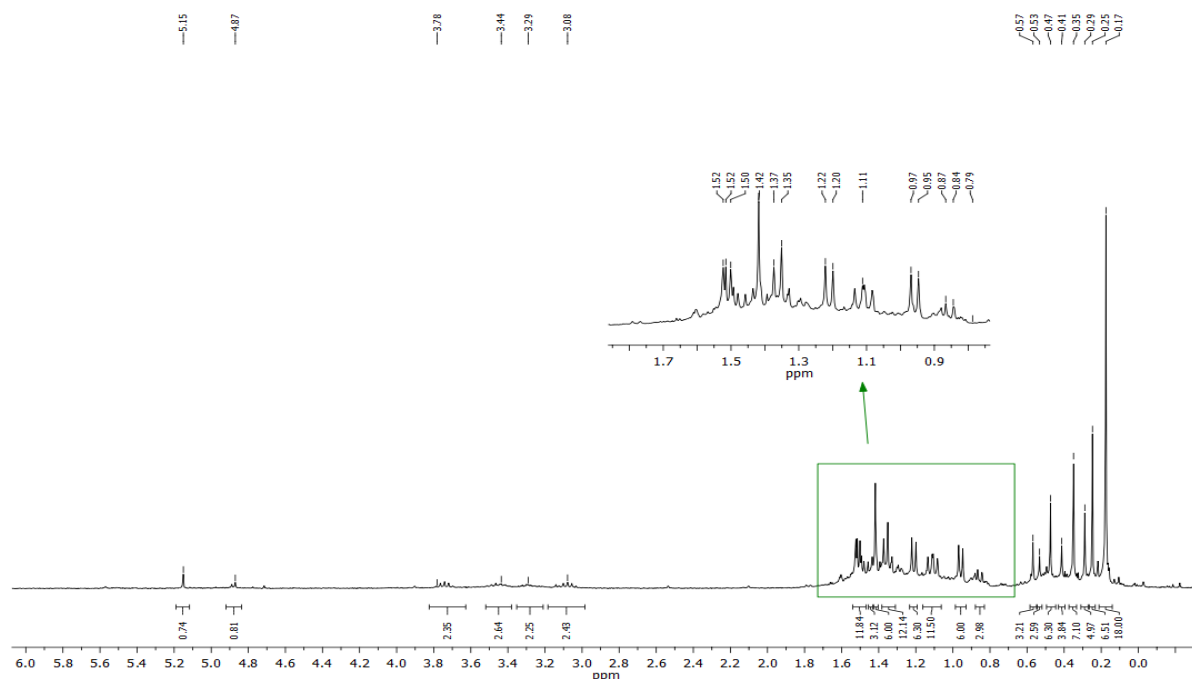


Abbildung 74:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der isolierten Kristalle von **14** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

Es können alle für die Verbindung **14** zu erwartenden Signale im richtigen Verhältnis detektiert werden. Im Bereich von 0.17 bis 0.57 ppm sind insgesamt acht verschiedene Singulettpeaks zu sehen, die auf die deutlich eingeschränkte Drehbarkeit der Methylgruppen des am Zinn verbliebenen Hypersilylrestes hinweisen. Insgesamt ergibt sich nach Integration ein Wert von 52 Protonen mit dem Verhältnis von 18:6:6:6:4:6:3:3. Dies entspricht der in Verbindung **14** vorkommenden Hypersilylprotonen inklusive der Protonen an der verbrückten Methylengruppe. Diese können vermutlich dem Signal bei 0.41 ppm mit einem Verhältnis von 4H zugeordnet werden. Die übrigen Signale werden von den insgesamt 16 Methylgruppen des Hypersilylrestes hervorgerufen. Auch die Signale des  $\text{dipp}^{\text{H}}$ NacNac-Liganden am Aluminium können detektiert werden. Im Bereich von 0.86 bis 1.52 ppm werden 60 Protonen detektiert, die den Methylgruppen des dipp-Restes sowie den Rückgrat-Methylgruppen zugeordnet werden können. Die Methingruppe des dipp-Restes (insgesamt

4H) werden als vier verschiedene Signale von 3.08 bis 3.78 ppm gemessen. Für die Rückgrat-Protonen ergibt sich ein Signal bei 5.15 ppm.

### Schlussfolgerung

Die Sn-Si-Bindung kann mit Mg(I) auch bei erhöhten Temperaturen (bis 90 °C) nicht aktiviert werden, sondern führt zur Zersetzung der Zinnverbindung. Auch die Umsetzung mit Ga(I) führt bis 90 °C zu keiner Reaktion. Im Gegensatz dazu konnte gezeigt werden, dass eine Sn-Si-Bindung bereits bei Raumtemperatur durch <sup>dipp</sup>NacNacAl gespalten werden kann. Es kommt bei der Reaktion von Sn[Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> mit <sup>dipp</sup>NacNacAl neben der Spaltung der Sn-Si-Bindung zur C-H-Aktivierung einer Methylgruppe des Hypersilylrestes unter Bildung von HSi(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> sowie Verbindung **14**. Hier wird einerseits wieder der Reaktivitätsunterschied zwischen Ga(I) und Al(I) deutlich, aber auch dass die Gruppe 2-Verbindung (Mg(I)) wahrscheinlich über einen anderen Mechanismus als Reduktionsmittel agiert. Die Al(I)-Verbindung insertiert in die Sn-Si-Bindung, was im Falle des Einelektronen-Mg(I)-Reduktionsmittels nicht beobachtet wurde.

**Tabelle 26: Zusammenfassung der Reduktionsreaktionen von Sn[Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>**

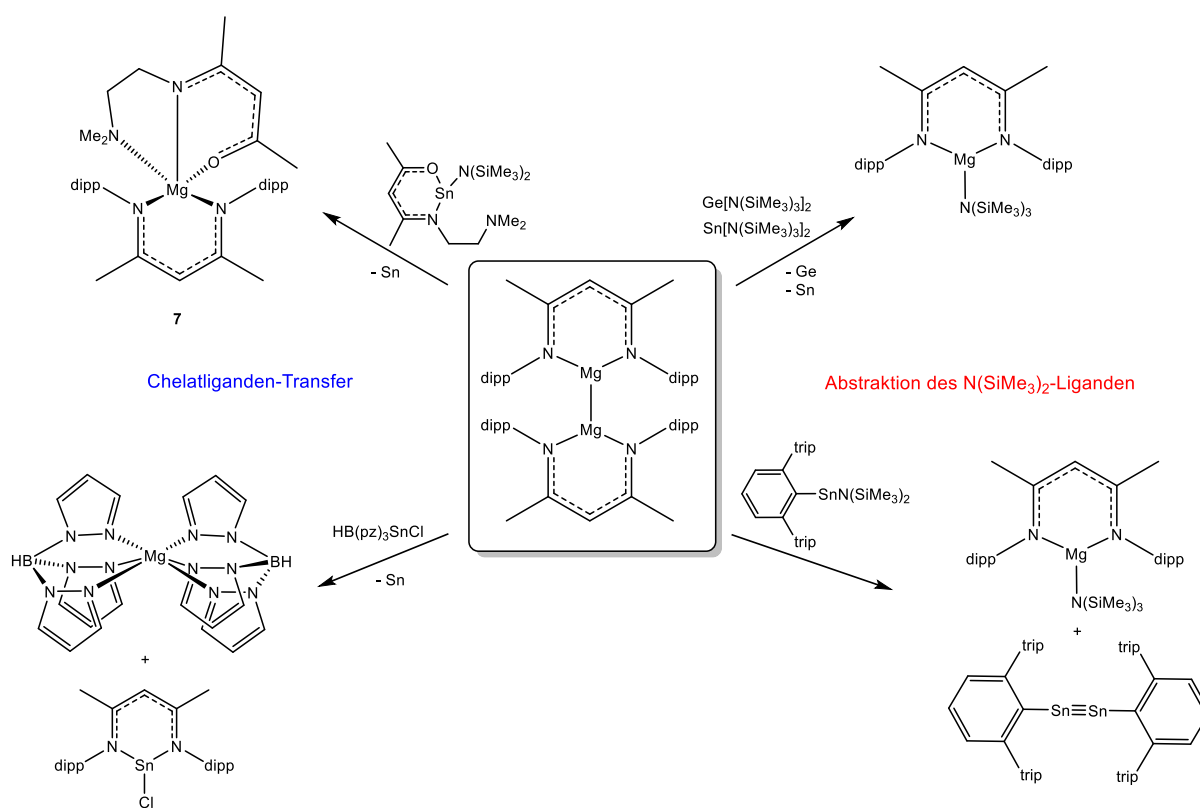
	( <sup>dipp</sup> NacNacMg) <sub>2</sub>	<sup>dipp</sup> NacNacGa	<sup>dipp</sup> NacNacAl
<b>Sn[Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub></b>	✗ (90 °C)	✗ (90 °C)	✓ (25 °C)

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zum ersten Mal eine systematische Untersuchung der Reduktionspotentiale verschiedener niedervalenter Hauptgruppenmetallverbindungen (Mg(I), Al(I), Ga(I), In(I)) gegenüber einer Auswahl an Sn-X- und Ge-X-Bindungen (X = Halogenid, Amid, Aryl, Alkyl, Silyl) durchgeführt.

### Reduktion von Sn/Ge-N-Bindungen

Es konnte gezeigt werden, dass **Magnesiumverbindungen** in der Oxidationsstufe +I in der Lage sind, Germanium-Stickstoff- und Zinn-Stickstoff-Bindungen zu aktivieren.



Schema 61: E-N-Bindungsaktivierungen mit Mg(I).

Dabei wurden zwei verschiedene Reaktionsverläufe beobachtet. Zum einen kommt es unter Einsatz von Chelatliganden (Tris(pyrazol)boratligand  $\text{HB(pz)}_3$  und  $\beta$ -Ketiminligand  $\text{L}^1$ ) zur Übertragung des chelatisierenden Liganden auf das Magnesiumzentrum unter gleichzeitiger Oxidation des Magnesiumzentrums (Schema 61, linke Seite). Auch die Reaktion des Germaniumanalogen  $\text{HB(pz}^*)\text{GeCl}$  mit  $\text{dippNacNacMg}$  führt zur Übertragung des Chelatliganden und der Bildung von  $\text{Mg[HB(pz}^*)]_2$ , was zeigt, dass dieser Verlauf unabhängig vom Zentralatom der reduzierten Verbindung abläuft. Zum anderen wird

ebenfalls unter Oxidation des Magnesiumzentrums der einfache Amidligand  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$  übertragen (Schema 61, rechte Seite). Bei allen Umsetzungen kommt es zur Reduktion des Zinn- bzw. Germaniumzentrums, jedoch nur in einem Fall (Reaktion mit  $(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-trip-SnN}(\text{SiMe}_3)_2)$  führt dies nicht zur vollständigen Reduktion zum Metall, sondern kann in der Oxidationsstufe +I erhalten werden. Es konnten von allen Magnesiumprodukten Kristallstrukturen erhalten werden. In Abbildung 75 ist  $\text{L}^1\text{Mg}^{\text{dipp}}\text{NacNac}$  (**7**) abgebildet, welches zum ersten Mal dargestellt und röntgenographisch sowie NMR-spektroskopisch analysiert wurde.

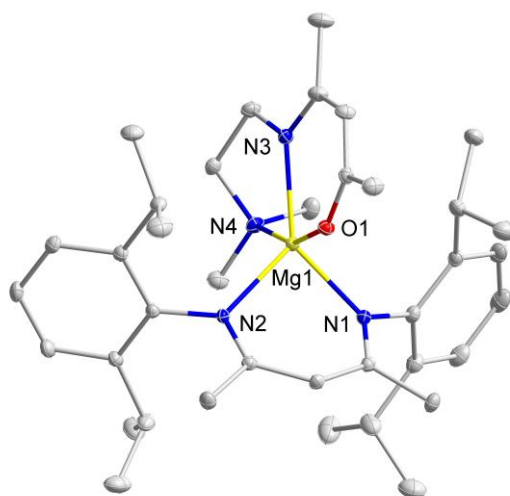


Abbildung 75: Molekülstruktur des Magnesiumoxidationsproduktes (**7**).

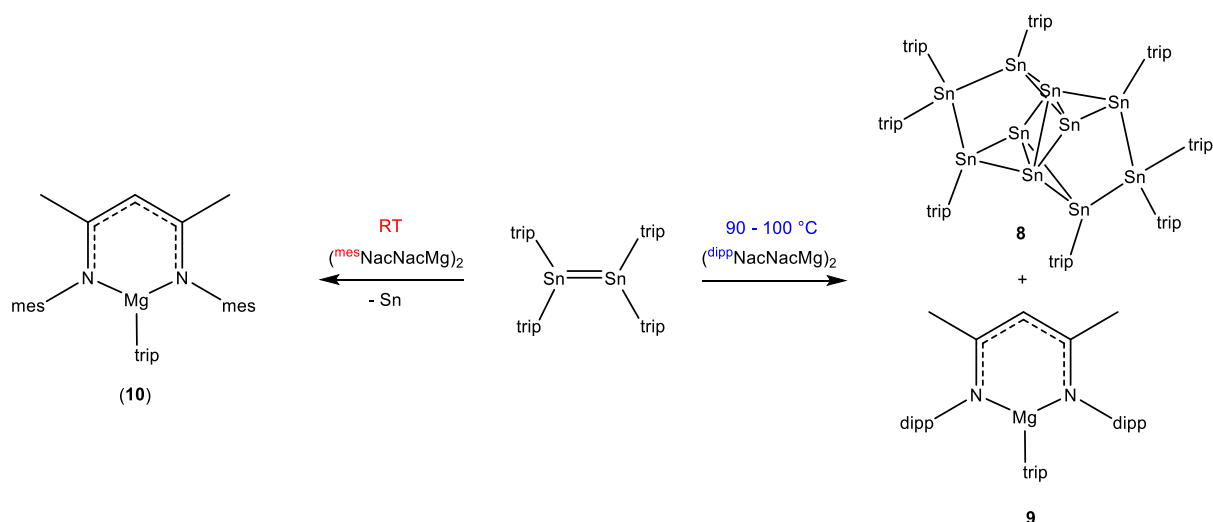
Versucht man Zinn- und Germanium-Stickstoff-Bindungen mit der analogen **Gallium(I)-Verbindung** zu aktivieren, so ergeben sich folgende, in Schema 62 gezeigten Ergebnisse. Es wird deutlich, dass die Ga(I)-Verbindung mit gleichem Liganden ( $^{\text{dipp}}\text{NacNac}$ ) nicht in der Lage ist, Sn/Ge-N-Bindungen zu aktivieren.





Die Reduktionen von E-N-Bindungen mit der analogen **Aluminium(I)-Verbindung** führten nicht zu identifizierbaren Produkten, sondern lediglich zu einer unübersichtlichen Menge an neuen Signalen in den jeweiligen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren und nicht isolierbaren Substanzen. Es konnte gezeigt werden, dass es zu einer Umsetzung kommt, jedoch nicht welcher Art. Es kommt dabei nicht zur Ausbildung von elementarem Zinn/Germanium. Dies lässt auf einen Mechanismus schließen, bei dem in die Bindung insertiert wird und die Aluminiumspezies eventuell in einer stabilisierenden Form als Donor im gebildeten Produkt verbleibt. Es konnte gezeigt werden, dass die analoge Al(I)-Verbindung sich in der Reaktivität sowie im Reaktionsverlauf von der Mg(I)-Verbindung, aber auch von der Ga(I)-Verbindung unterscheidet.

Es wurden verschiedene Stannylene und Germylene mit Aryl- und Amidsubstituenten mit den **Magnesiumreduktionsmitteln** in der Oxidationsstufe +I umgesetzt. Hier wurde auch verstärkt der Einfluss des Liganden am Zentrum des Reduktionsmittels untersucht. Schema 63 fasst die Ergebnisse mit dem Zinn-Aryl  $\text{Sn}_2\text{trip}_4$  zusammen.



**Schema 63: Reduktionen von  $\text{Sn}_2\text{trip}_4$  mit Mg(I).**

Die Reaktion zwischen  $\text{Sn}_2\text{trip}_4$  (bzw.  $\text{Sn}_3\text{trip}_6$ ) und  $(\text{dippNacNacMg})_2$  führt bei einer Temperatur von 90-100 °C zur Bildung des neuen metalloiden  $\text{Sn}_{10}\text{trip}_8$ -Clusters (**8**), von welchem Kristalle erhalten werden konnten (Abbildung 76). Verbindung **8** konnte vollständig charakterisiert werden ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ , IR, UV/VIS) und stellt eines der seltenen Beispiele von metalloiden Zinnclustern dar, die auch mittels  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektroskopie detektiert werden können. Diese Reaktion zeigt erstmals, dass auch durch Spaltung einer Sn-C-Bindung mittels einer Mg(I)-Verbindung solche metalloiden Strukturen erhalten werden können. Dies eröffnet einen neuen Zugang zu derartigen Verbindungen außerhalb von den in Kapitel 1.5 beschriebenen Synthesen. Verbindung **8** konnte in guten Ausbeuten und reproduzierbar dargestellt werden. Dies ist, wie in Kapitel 1 erwähnt, bei den bisherigen Darstellungen solcher Cluster-Verbindungen nicht der Fall. Daher stellt die hier gezeigte Umsetzung einen wichtigen Meilenstein in der Entwicklung der Synthesen von Gruppe 14-Clustern dar.

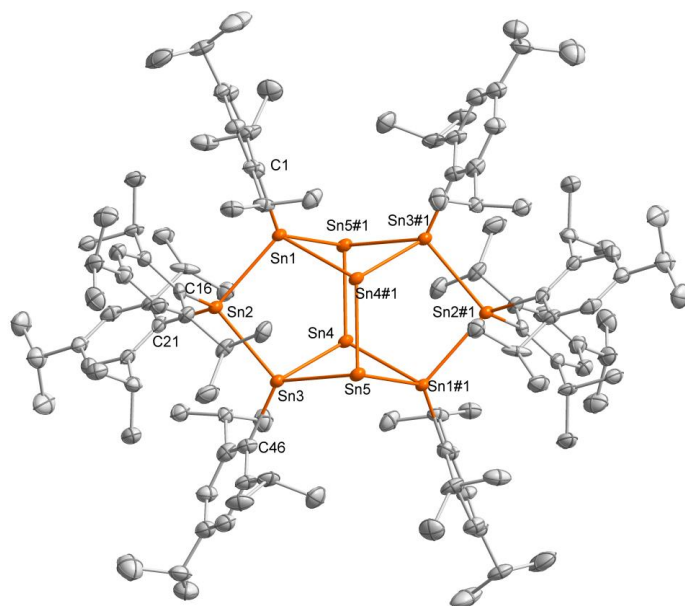


Abbildung 76: Kristallstruktur von Verbindung 8.

Die dabei gebildete Magnesiumspezies ( $\text{dippNacNacMgtrip}$ , **9**) ist ebenfalls noch nicht bekannt und konnte mittels Röntgenstrukturanalyse sowie durch eine vollständige NMR-Analyse charakterisiert werden. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 77 (links) dargestellt. Wird  $\text{Sn}_2\text{trip}_4$  mit  $(\text{mesNacNacMg})_2$  zur Reaktion gebracht, so bildet sich bereits ab einer Temperatur von etwa 25 °C das analoge Magnesiumprodukt (**10**) und Zinnmetall. Verbindung **10** ist ebenfalls noch nicht bekannt und konnte mittels Röntgenstrukturanalyse sowie durch eine vollständige NMR-Analyse charakterisiert werden. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 77 (rechts) gezeigt.

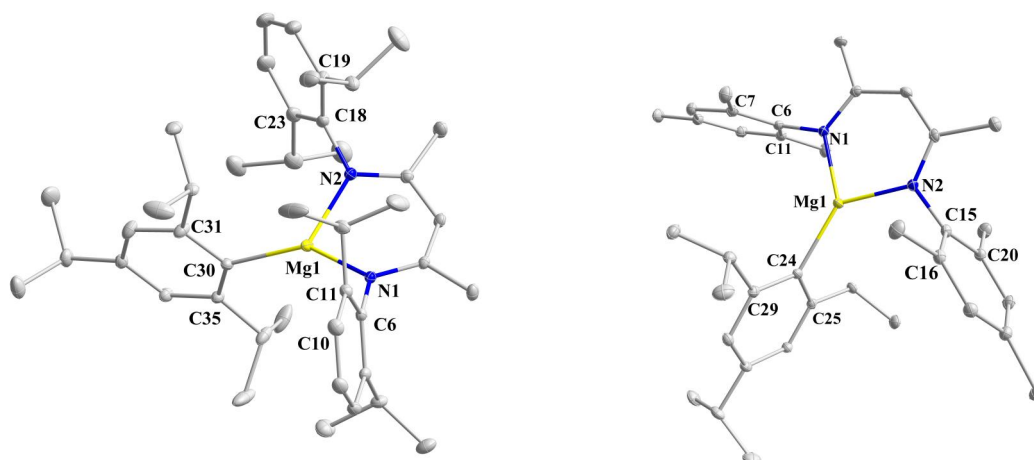
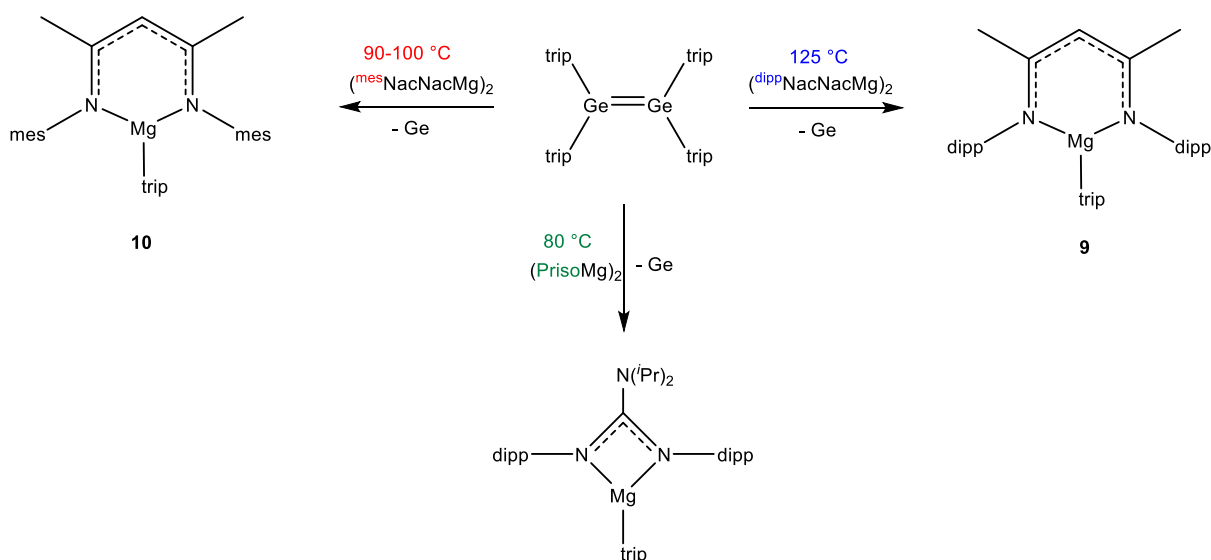


Abbildung 77: Kristallstruktur von **9** (links) und **10** (rechts).

Hier zeigt sich wie erwartet eine deutliche Erhöhung des Reduktionspotentials der Mg(I)-Verbindung mit Senkung des sterischen Anspruches des Liganden. Werden die dipp-Reste des NacNac-Liganden durch mesityl-Reste ersetzt, so kommt es bereits bei Raumtemperatur zur vollständigen Reduktion des Zinnzentrums zum Metall. Im Gegensatz dazu bleiben bei der Bildung des metalloiden Clusters **8** noch einige Sn-C-Bindungen bestehen.

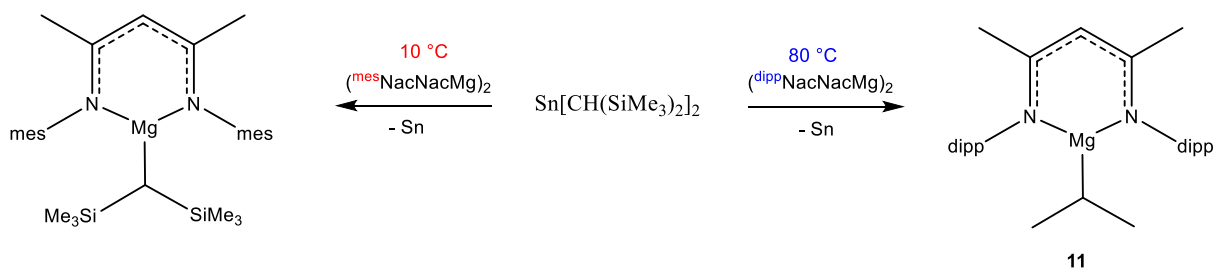
Im Vergleich dazu konnte gezeigt werden, dass es bei den Umsetzungen der analogen Germaniumverbindung  $\text{Ge}_2\text{trip}_4$  mit verschiedenen Mg(I)-Reduktionsmitteln erst bei deutlich erhöhten Temperaturen (80-125 °C) zu einer Spaltung der Ge-C-Bindung kommt. Hier bildet sich kein metalloider Cluster, sondern es kommt direkt zur vollständigen Reduktion zum Germaniummetall (Schema 64).



**Schema 64: Reduktionen von  $\text{Ge}_2\text{trip}_4$  mit Mg(I).**

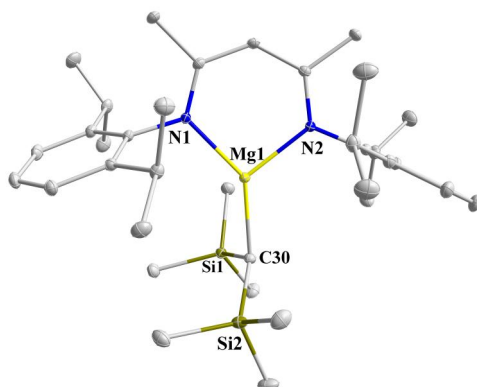
Dies zeigt den deutlichen Unterschied der Bindungsstärken von Sn-C und Ge-C. Die Spaltung einer Germanium-Kohlenstoff-Bindung ist mit einem deutlich erhöhten Energiebedarf verbunden.

Basierend auf den zuvor erhaltenen Ergebnissen wurde das Zinnalkyl  $\text{Sn}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  mit Mg(I)-Reduktionsmitteln umgesetzt. Auch hier zeigt sich, dass diese ebenfalls die Sn-C-Bindung von Zinnalkylen aktivieren. Es konnte auch hier, wie vermutet, der Einfluss des sterischen Anspruches des Liganden am Magnesium auf die Reduktionsfähigkeit dieser Verbindung herausgestellt werden (10 °C statt 80 °C, siehe Schema 65).



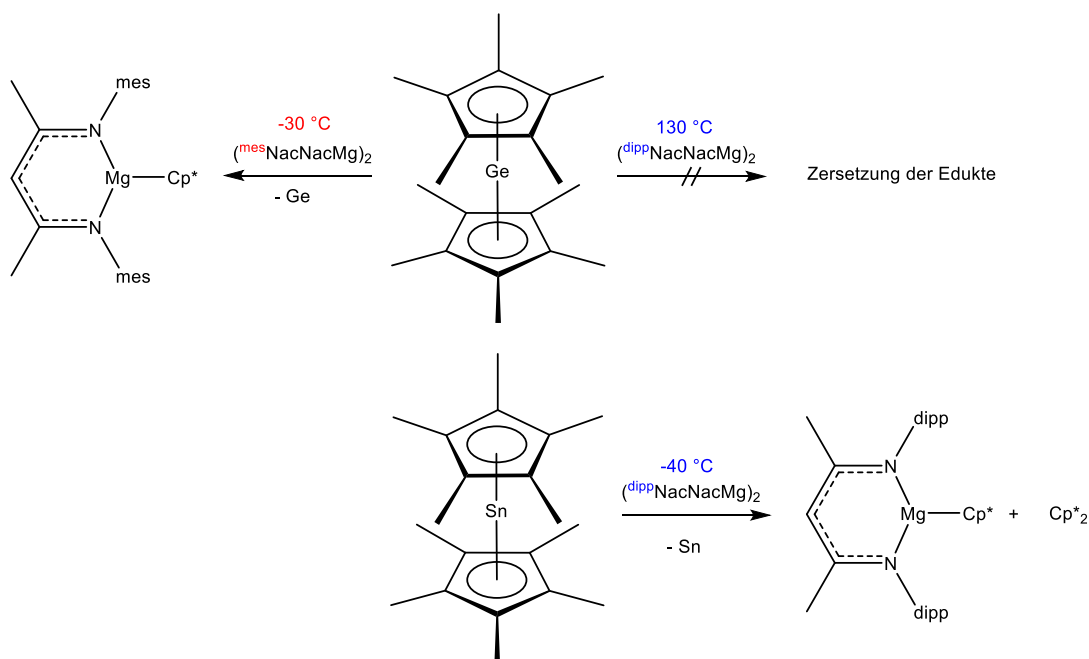
**Schema 65:** Reduktionen von  $\text{Sn}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  mit  $\text{Mg}(\text{I})$ .

Verbindung **11** ist noch nicht in der Literatur bekannt und konnte mittels Röntgenstrukturanalyse sowie NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Abbildung 78 zeigt die Kristallstruktur.



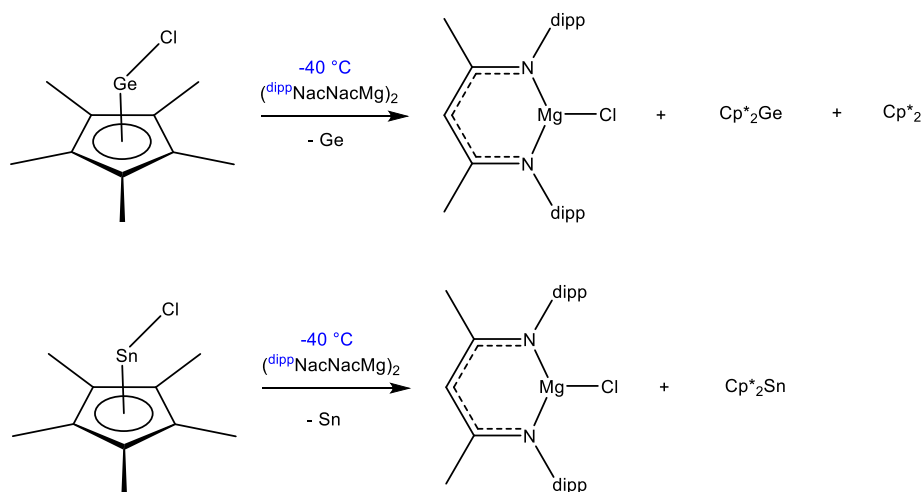
**Abbildung 78:** Kristallstruktur von **11**.

Die Reduktionen mit dem Stannocen  $\text{Cp}_2^*\text{Sn}$  und dem entsprechenden Germanocen  $\text{Cp}_2^*\text{Ge}$ , welche einen Arylliganden im  $\eta^5$ -Modus gebunden haben, zeigen ebenfalls, dass eine Sn-C- und eine Ge-C-Bindung dieser Art durch  $\text{Mg}(\text{I})$ -Reduktionsmittel erfolgreich aktiviert werden können (Schema 66). Es wird erneut gezeigt, dass die Ge-C-Bindung im Vergleich zur Sn-C-Bindung eine größere Reduktionskraft zur Aktivierung benötigt, da die Reduktion mit  $(^{\text{dipp}}\text{NacNacMg})_2$  im Gegensatz zu der Umsetzung mit  $(^{\text{mes}}\text{NacNacMg})_2$  nicht gelingt.



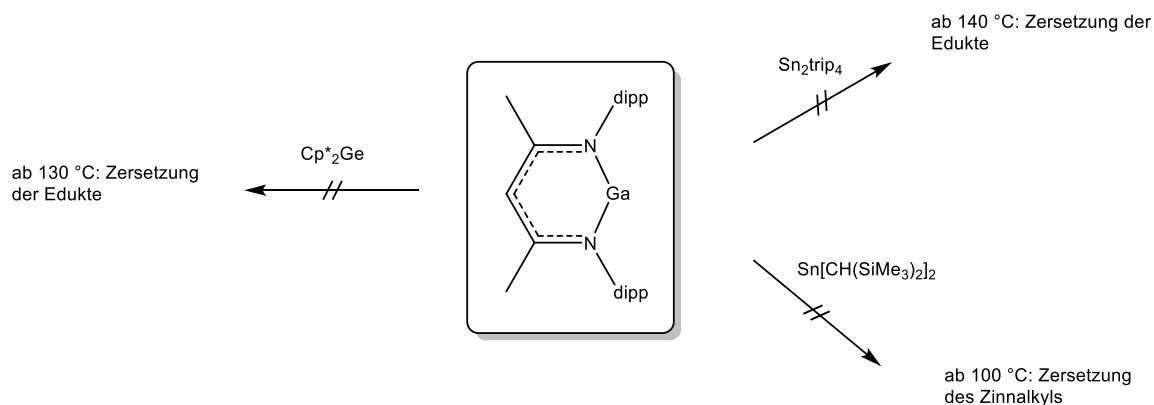
Schema 66: Reduktionen von  $\text{Cp}^*_2\text{Sn}$  und  $\text{Cp}^*_2\text{Ge}$  mit Mg(I).

Es konnte außerdem im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, dass die Umsetzungen der Mg(I)-Verbindung mit den Halbsandwichkomplexen  $\text{Cp}^*\text{SnCl}$  und  $\text{Cp}^*\text{GeCl}$  über einen anderen Mechanismus verlaufen, als mit den entsprechenden Metallocenen. Die Gegenwart einer Ge/Sn-Halogenid-Bindung scheint einen Einfluss auf den Reaktionsverlauf zu haben. Es kommt zur Übertragung des  $\text{Cp}^*$ -Liganden auf ein weiteres Zinn- bzw. Germaniumatom unter Ausbildung von  $\text{Cp}^*_2\text{E}$  (E = Sn/Ge). Außerdem kommt es zur Übertragung des Halogenidliganden auf das Magnesiumatom. Es kann jedoch zusätzlich die Bildung von elementarem Zinn sowie Germanium beobachtet werden, sodass gesagt werden kann, dass die Aktivierung der E-C-Bindung auch in diesem Fall erfolgreich war.



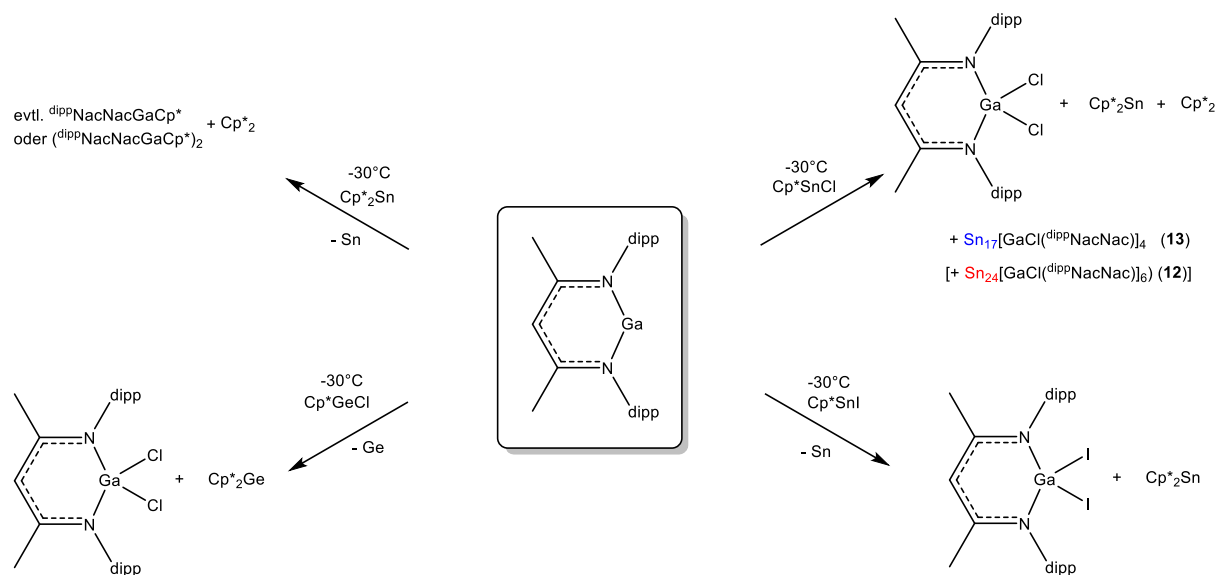
Schema 67: Reduktionen von  $\text{Cp}^*\text{SnCl}$  und  $\text{Cp}^*\text{GeCl}$  mit Mg(I).

Auch bei der Aktivierung von E-C-Bindung mit der **Galliumverbindung** in der Oxidationsstufe +I, zeigt sich ein erheblicher Reaktivitätsunterschied im Vergleich zu den untersuchten Mg(I)-Verbindungen. Stannylene mit einfach gebundenen Aryl- bzw. Alkylsubstituent sowie das  $\text{Cp}^*_2\text{Ge}$  konnten nicht aktiviert werden (Schema 68).



**Schema 68: Reduktionen von E-C-Bindungen mit Ga(I).**

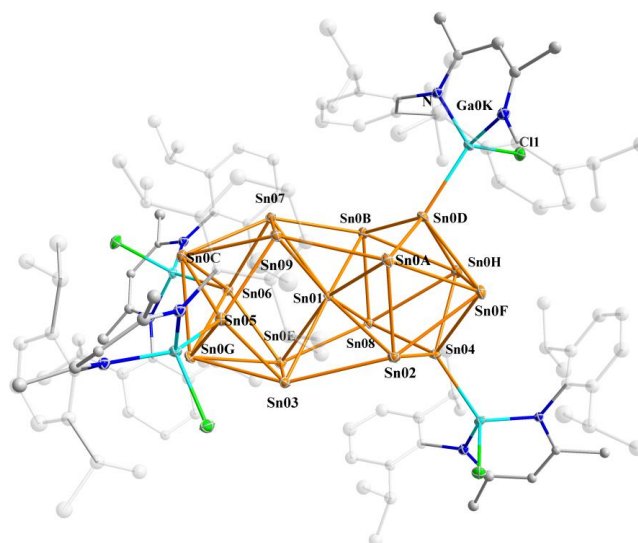
Im Gegensatz dazu konnten jedoch  $\text{Cp}^*_2\text{Sn}$  sowie die heteroleptischen Verbindungen mit einer zusätzlichen E-Halogenid-Bindung ( $\text{Cp}^*\text{SnCl}$ ,  $\text{Cp}^*\text{SnI}$ ,  $\text{Cp}^*\text{GeCl}$ ) durch die Gallium(I)-Verbindung erfolgreich aktiviert werden (Schema 69).



**Schema 69: Reduktionen von E-C-Bindungen (E-Hal) mit Ga(I).**

Es konnten bei der Umsetzung von  $\text{dippNacNacGa}$  mit  $\text{Cp}^*\text{SnCl}$  zwei metalloide Zinncluster (12 und 13) als schwarze Kristalle isoliert werden, wobei es im Falle von 12 vermutlich zu einer Überlagerung von mehreren Strukturen im Kristall kommt. Die Anzahl der Zinnatome

im Clusters ist damit nicht vollständig gesichert. Abbildung 79 zeigt die Kristallstruktur des  $\text{Sn}_{17}$  Clusters.



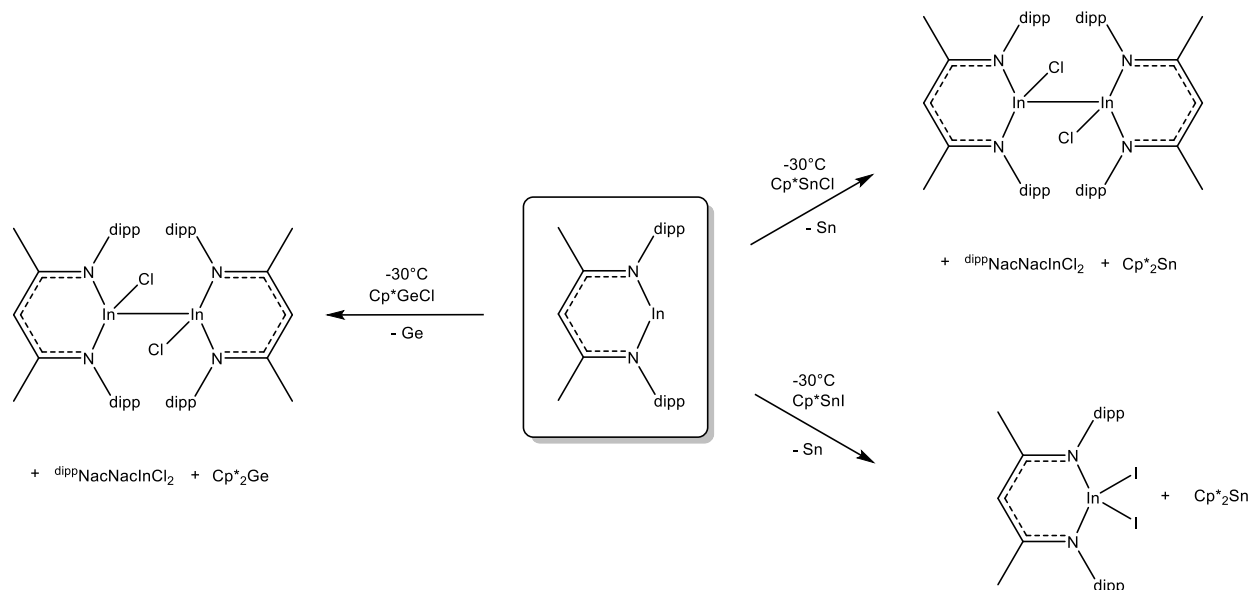
**Abbildung 79: Molekülstruktur von 13.**

Auch in diesen beiden Fällen ist es gelungen, reproduzierbar und in sehr guten Ausbeuten einen Zugang zu metalloiden Zinnclustern zu erhalten. Dies ist in den bisherigen Synthesen, die in der Literatur zu finden sind, nicht gelungen. Außerdem verläuft die Synthese unter sehr milden und kontrollierten Bedingungen (RT) und vollständig homogen. Dies eröffnet zukünftig möglicherweise einen komplett neuen Zugang zur Isolierung intermediärer Verbindungen auf dem Weg zum Metall. Des Weiteren stellt **12** den bisher größten metalloiden Cluster mit einem Gruppe 14-Element dar, unter der Annahme, dass die Struktur **I** ( $\text{Sn}_{24}$ ), **II** ( $\text{Sn}_{21}$ ) oder **III** ( $\text{Sn}_{22}$ ) vorliegt, bzw. den Cluster mit der höchsten Anzahl an Zinnatomen, unter der Annahme, dass Struktur **IV** ( $\text{Sn}_{18}$ ) oder **V** ( $\text{Sn}_{18}\text{Ga}_6$ ) vorliegt. Hier wäre es in Zukunft interessant, die Reaktion noch weiter zu untersuchen und durch weitere Analytik (z. B. Pulverdiffraktometrie) die Struktur eindeutig aufzuklären.

Es wurde im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls zum ersten Mal die Reduktionskraft der analogen Indium(I)-Verbindung  $\text{dipp}^{\text{Nac}}\text{NacIn}$  gegenüber Sn/Ge-C- und Sn/Ge-Halogenid-Bindungen untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass sowohl E-C-, E-Cl- als auch E-I-Bindungen durch In(I) gespalten werden können. Dabei kommt es bei allen Reaktionen zur vollständigen Reduktion der Zinn- und Germaniumverbindungen. Im Falle der Verbindungen



mit E-Cl-Bindung kommt es zu der überraschenden Ausbildung der In(II)-Verbindung  $\text{dippNacNacInCl}_2$  (Schema 70).

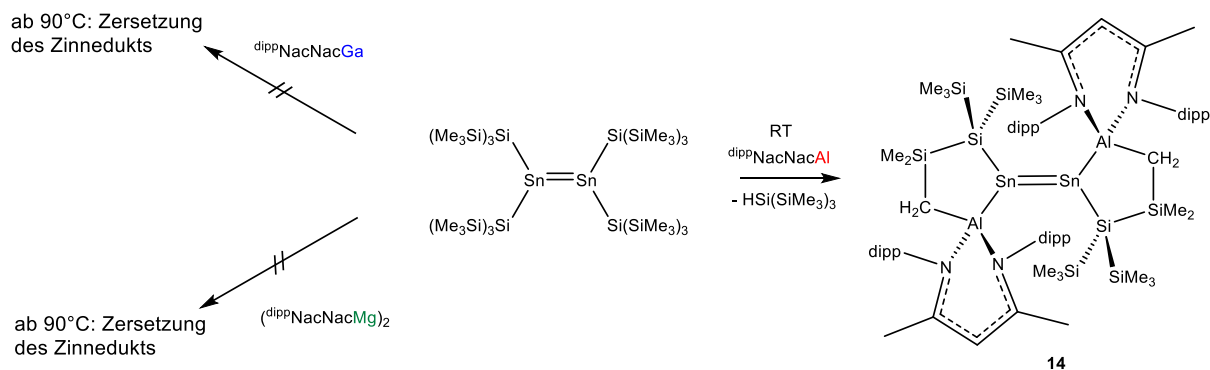


**Schema 70: Reduktionen von E-C (E-Hal) mit In(I).**

Auch die analoge Al(I)-Verbindung ist in der Lage, gegenüber den Halbsandwichkomplexen die E-Halogenid-Bindung unter Ausbildung von  $\text{dippNacNacAlCl}_2$  zu aktivieren. Es kommt, wie auch bei der Umsetzung mit Ga(I) und In(I), bereits bei einer Temperatur von  $-30^\circ\text{C}$  zur Übertragung des  $\text{Cp}^*$ -Restes von einem Zinnatom auf ein weiteres Zinnatom, wobei sich elementares Zinn und  $\text{Cp}^*_2\text{Sn}$  bildet. Intermediär wird möglicherweise  $\text{Cp}^*\text{Sn(I)}$  gebildet, welches dann disproportioniert zu  $\text{Cp}^*_2\text{Sn}$  und Sn.

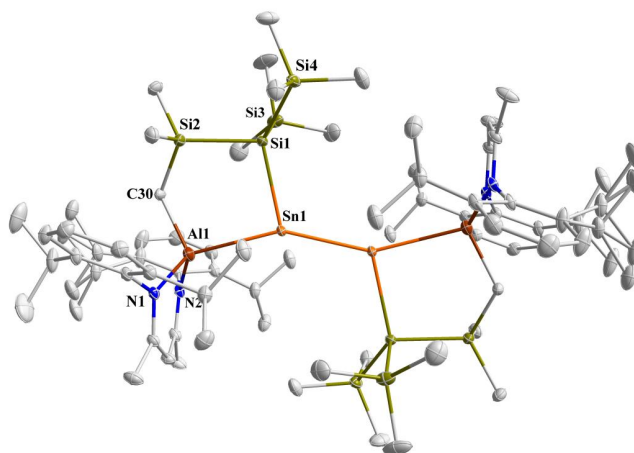
### Reduktion von Sn-Si Bindungen

Es wurde ebenfalls eine Einstufung der Reduktionspotentiale gegenüber Sn-Si-Bindungen vorgenommen. So führt die Reaktion von  $\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2$  mit Magnesium(I) nicht zu einer Aktivierung der Bindung. Auch die Umsetzung mit dem analogen Gallium(I)-Reduktionsmittel führt zu keiner Reaktion. Im Gegensatz dazu kann die Sn-Si-Bindung durch  $\text{dippNacNacAl}$  aktiviert werden. Es bildet sich das  $\text{dippNacNacAlSn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]$ -Dimer (**14**) wobei  $\text{HSi}(\text{SiMe}_3)_3$  als Nebenprodukt entsteht (Schema 71).



**Schema 71: Reduktion von Sn-Si mit Mg(I), Ga(I), Al(I).**

Verbindung **14** ist eine von drei bekannten Strukturen mit Sn-Al-Bindung und stellt ein seltenes Beispiel für die Aktivierung der Methylgruppe eines Hypersilylrestes dar.



**Schema 72: Kristallstruktur von 14.**

Es wäre von Interesse zukünftig zu untersuchen, ob diese Art der Reaktion auf andere Sn-Si- oder Ge-Si-Bindungen übertragbar ist. So könnte beispielsweise der hier eingesetzte  $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ -Ligand durch den leicht modifizierten Liganden  $[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiPh}_3)]$  substituiert werden. *Schnepf et al.* gelang damit bereits die Darstellung des metalloiden  $\{\text{Ge}_9[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiPh}_3)]_3\}^-$ -Clusters.<sup>[100]</sup> Eventuell lässt sich dies auch auf die analoge Zinnverbindung übertragen.

Es konnten im Rahmen dieser Arbeit mit den drei Reduktionsmitteln  $\text{dippNacNacMg}$ ,  $\text{dippNacNacGa}$  und  $\text{dippNacNacAl}$  erfolgreich Reduktionen unter der Bildung von metalloiden Clustern (**8**, **12**, **13**) bzw. der weiter reduzierten Sn-Al-Spezies (**14**) mit Gruppe 14-Verbindungen durchgeführt werden. Man erkennt neben der generell höheren Reduktionskraft

der Mg(I)-Spezies gegenüber Sn/Ge-X-Bindungen auch einen Unterschied im Reaktionsmechanismus der Reduktionsmittel. Im Falle von **12**, **13** und **14** sind die oxidierten Al- und Ga-Einheiten noch als Donor in den Produkten enthalten. Das Magnesium abstrahiert im Gegensatz dazu nur den Liganden, fungiert jedoch nicht als Donor (vgl. **8**).

In Zukunft wäre neben der Untersuchung von weiteren Sn/Ge-X-Bindungen interessant, das Spektrum der Reduktionsmittel noch weiter zu variieren. So könnten noch Zn(I)-Verbindungen hinzugezogen werden, deren Reduktionsvermögen bereits bekannt ist.<sup>[101,102,103,104]</sup> Zudem könnte der stabilisierende Ligand am Reduktionsmittel variiert werden. Hier ist der Einsatz von Cp\* eine weitere Option. Außerdem wäre die Folgechemie an den präsentierten Clustern spannend, da es dazu noch keine Beispiele gibt. Möglichkeiten wären etwa Ligandenaustausch, gezielte Zersetzungsreaktionen oder Vergrößerung des Metallanteils. Auch die Untersuchung der elektronischen Eigenschaften der Cluster wäre von Interesse etwa durch quantenchemische Rechnungen oder Mößbauer-Spektroskopie. Umsetzungen mit Lewis-Säuren- oder Basen könnten zudem zu neuen Erkenntnissen führen in Bezug auf die Reaktivität der Verbindungen.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Arbeitstechniken

Aufgrund der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit der eingesetzten Verbindungen wurden die nachfolgend beschriebenen Reaktionen, sofern nicht anders vermerkt, unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Es wurde mit Standard-Schlenktechniken unter einer Argonschutzatmosphäre gearbeitet. Die verwendeten Glasgeräte wurden bei 140 °C für mindestens 12 h getrocknet, heiß zusammengebaut und bei  $10^{-3}$  mbar mehrfach ausgeheizt. Das eingesetzte Argon wurde durch Überleiten über Molekularsieb (4 Å), Sicapent mit Feuchtigkeitsindikator sowie einem Kupferkatalysator (70 °C) von Wasser und Sauerstoff befreit. Die eingesetzten Lösungsmittel wurden vor ihrer Verwendung über  $\text{CaH}_2$  oder einer Na/K-Legierung getrocknet und destilliert. Alternativ wurden diese aus einer Lösungsmitteltrocknungsanlage (Firma MBraun SPS-800) entnommen. Anschließend wurden sie mehrfach entgast und unter Argonatmosphäre über Molekularsieb gelagert. Deuterierte Lösungsmittel wurden über Molekularsieb getrocknet, mehrfach entgast und unter Argon gelagert. Die Flüssigkeiten wurden mit Hilfe von Teflon- bzw. Metallkanülen mittels sogenannter Umdrücktechnik oder Einwegspritzen über ein Septum in die Kolben überführt. Die Feststoffe wurden in einer Glovebox (Unilab Firma MBraun) eingewogen und portioniert.

### 5.2 Analytische Methoden

#### 5.2.1 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektroskopie (**N**uclear **M**agnetic **R**esonance) stellt eine Analysemethode dar, die besonders in der metallorganischen und organischen Chemie sehr häufig zur Strukturaufklärung von Molekülen angewandt wird. Die Methode beschränkt sich dabei auf Atome, deren Kerne einen Eigendrehimpuls oder Kerndrehimpuls  $p$  besitzen, was auf die Mehrheit der Kerne zutrifft.<sup>[105,106]</sup> Mit dem Vorhandensein des Drehimpulses ist ein magnetisches Moment  $\mu$  ungleich Null verknüpft:

$$\mu = \gamma \cdot p \quad (1)$$

Die Proportionalitätskonstante  $\gamma$  wird als sogenanntes magnetogyrische Verhältnis bezeichnet, ist eine für jedes Isotop der Elemente charakteristische Konstante, und stellt ein Maß für die Nachweisempfindlichkeit eines Kernes dar. Da der Drehimpuls  $p$  wie viele atomare Größen gequantelt ist, ergibt sich für das magnetische Moment folgende Gleichung.

$$\mu = \gamma \cdot \sqrt{I(I+1)} \cdot \frac{h}{2\pi} \quad (2)$$

Hierbei ist  $h$  das Planck'sche Wirkungsquantum und  $I$  die Drehimpuls- oder Kernspinkquantenzahl, die nur ganz- oder halbzahlige Werte (0, 1/2, 1, 3/2...bis 6) annehmen kann. Wird ein Kern mit einem magnetischen Moment in ein homogenes, statisches Magnetfeld  $B_0$  gebracht, so kommt es zur sogenannten Richtungsquantelung. Dies entspricht einer Orientierung des Kernes im Raum, für die es genau  $(2I+1)$  Möglichkeiten gibt, die man auch Eigenzustände oder Kern-Zeeman-Niveaus nennt. Im Falle der Protonen ( $I = 1/2$ ) ergeben sich zwei mögliche entartete Kern-Zeeman-Niveaus ( $m = \pm 1/2$ ,  $m$  : magnetische Quantenzahl, Werte von  $I, I-1, \dots$  bis  $-I$ ), deren Energie sich mit folgender Gleichung berechnen lässt:

$$E = -m \cdot \mu \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot B_0 \quad (3)$$

Die Besetzung der Energieniveaus folgt im thermischen Gleichgewicht einer Boltzmann-Verteilung. Da die Energiedifferenz  $\Delta E$  mit

$$\Delta E = \gamma \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot B_0 \quad (4)$$

im Vergleich zur mittleren thermischen Energie der Kerne minimal ist, wird der energieärmere Zustand nur geringfügig stärker besetzt (Differenz liegt im ppm Bereich). Diese Verteilung reicht jedoch aus, um eine makroskopische Magnetisierung in Feldrichtung zu erzeugen. Im NMR-Experiment werden dann durch Einstrahlung von Energie Übergänge zwischen den Energieniveaus d. h. Spininversionen induziert. Die Energie wird in Form einer elektromagnetischen Welle eingestrahlt, deren magnetische Komponente mit den Kerndipolen in Wechselwirkung tritt. Die Resonanzbedingung (Gl. 5) muss hierbei erfüllt sein:

$$h \cdot \nu = \Delta E = \gamma \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot B_0 \quad (5)$$

wobei  $\nu$  der Frequenz entspricht.

In Abbildung 80 ist der Aufbau eines NMR-Spektrometers schematisch dargestellt.

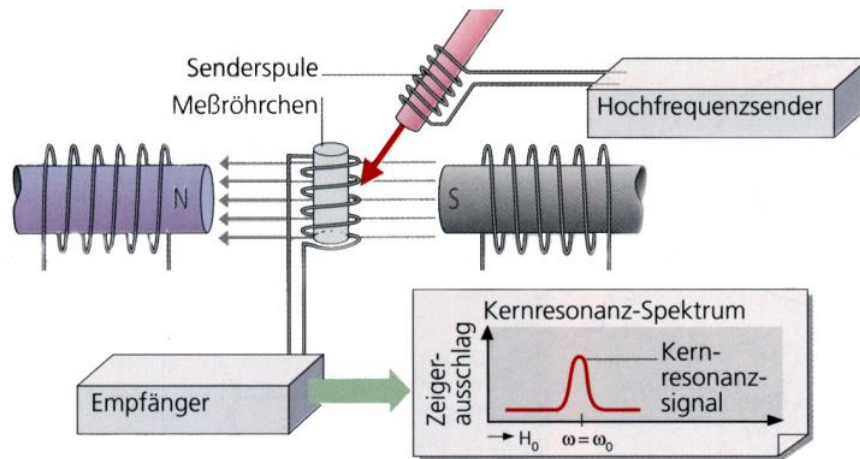
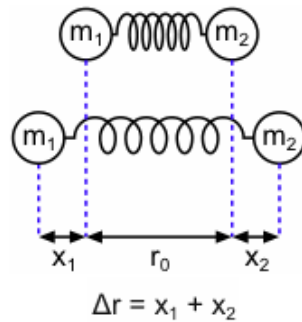


Abbildung 80: Schematischer Aufbau eines NMR-Gerätes.<sup>[107]</sup>

Die Probe befindet sich bei der Messung in einem Messröhrchen und wird in ein permanentes homogenes Magnetfeld gebracht, das von supraleitenden Magneten generiert wird. Dabei rotiert das Röhrchen um seine Längsachse um Inhomogenitäten im Feld auszugleichen. Die Anregung der Kerne erfolgt über einen Hochfrequenzsender, der ein zum homogenen Magnetfeld orthogonales Magnetfeld erzeugt. Heutzutage wird überwiegend mit Fourier-Transformations-NMR-Spektrometern gearbeitet. Hierbei wird das elektromagnetische Feld  $B_0$  konstant gehalten und durch einen Hochfrequenzimpuls alle Kerne gleichzeitig angeregt. Wird der Impuls abgeschaltet, relaxieren die Kerne in ihre Ausgangszustände zurück und strahlen dabei die aufgenommene Energie wieder ab. Der Empfänger registriert die Abnahme der Quermagnetisierung, was auch als freier Induktionsabfall (Free Induction Decay) bezeichnet wird. Daraus wird dann das Kernresonanz-Spektrum der Probe erzeugt.

### 5.2.2 IR-Spektroskopie

Die Infrarotspektroskopie ist ein wichtiges physikalisches Analyseverfahren zur Identifizierung und Strukturaufklärung chemischer Verbindungen. Es werden Molekülschwingungen und -rotationen durch Absorption im infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums ( $\lambda = 2,5 \mu\text{m} - 15 \mu\text{m}$ ) angeregt. Voraussetzung ist eine Veränderung des Dipolmomentes bei der Anregung. Um die Vorgänge zu beschreiben wird auf Konzepte der klassischen Mechanik zurückgegriffen.<sup>[106]</sup> Die Atome in einem zweiatomigen Molekül können als Massenpunkte ( $m_1$  und  $m_2$ ) betrachtet werden, welche durch eine elastische Feder miteinander verbunden sind.



**Abbildung 81: Modell eines schwingenden zweiatomigen Moleküls.**<sup>[108]</sup>

Wird der Gleichgewichtsabstand  $r_0$  um den Betrag  $\Delta r = (x_1 + x_2)$  ausgedehnt, so entsteht eine dieser Auslenkung entgegengerichtete Kraft  $K$ , welche in erster Näherung durch das Hook'sche Gesetz beschrieben wird:

$$K = -k \cdot \Delta r \quad (6)$$

mit  $k$  als Kraftkonstante, die ein Maß für die Stärke der Bindung zwischen den Atomen darstellt. Die Atome schwingen um den Gleichgewichtsabstand. Die Energie der Schwingung, und damit die Schwingungsfrequenz  $\nu_s$ , lässt sich durch das Modell eines harmonischen Oszillators berechnen:

$$\nu_s = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (7)$$

mit  $\mu$  = reduzierte Masse.

Unter Berücksichtigung der Quantentheorie, die besagt, dass im molekularen Bereich Energieabsorption nur in Quanten erfolgt, kann ein Molekül nur in ganz bestimmten Frequenzen und Auslenkungen schwingen. Mit Hilfe der Schrödinger-Gleichung ergibt sich dann für die Schwingungsenergie  $E_s$ :

$$E_s = h \cdot \nu_s \cdot \left(n + \frac{1}{2}\right) \quad (8)$$

mit  $n$  = Schwingungsquantenzahl (0,1,2...)

Der absorbierte Energiebetrag für einen Schwingungsübergang  $\Delta E_s$  ist die Differenz zweier benachbarter Energiezustände  $n$  und  $n+1$  und entspricht der Energie des absorbierten Lichtquants (Resonanzbedingung)

Daraus ergibt sich dann:

$$\Delta E_s = E_{n+1} - E_n = h \cdot \nu_s \quad (9)$$

Wobei in der IR-Spektroskopie häufig die Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  verwendet wird, die die Einheit  $\text{cm}^{-1}$  besitzt und sich mit Gleichung 10 berechnen lässt.

$$\nu = \frac{v_s}{c} \quad (10)$$

$c$  = Lichtgeschwindigkeit.

Eine Vielzahl funktioneller Gruppen oder Bindungen eines Moleküls zeigen charakteristische Schwingungen, die dann Absorptionsbanden in bestimmten Bereichen des IR-Spektrums entsprechen. Außerdem können im sogenannten „fingerprint“-Bereich sehr charakteristische Schwingungen ganzer Molekülgerüste detektiert werden. Dieser beginnt etwa in einem Bereich unterhalb von  $1500 \text{ cm}^{-1}$ . Als Strahlungsquelle werden thermische Anregungsquellen wie z. B. Quecksilberhochdrucklampen, Globar, Nernst-Stift oder Chromnickellegierungen eingesetzt. Mittlerweile werden auch Laser (z. B.  $\text{CO}_2$ -Laser) als Strahlungsquelle verwendet. Moderne IR-Spektrometer funktionieren auf Basis der Fourier-Transformations-Technik bei denen alle Frequenzen gleichzeitig auf die Probe treffen. Zentraler Bestandteil eines FT-IR-Spektrometers ist das sog. Michelson-Interferometer (Abbildung 82), eine Anordnung aus drei festen und einem beweglichen Spiegel, mit dem am Detektor ein Interferogramm erhalten wird, welches dann in ein Spektrum umgerechnet wird.

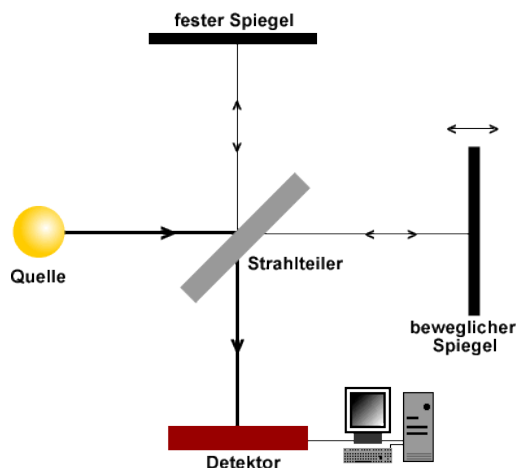


Abbildung 82: Aufbau eines Michelson-Interferometers.<sup>[109]</sup>



### 5.2.3 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Die Kristallstrukturanalyse ist in der Chemie zur Aufklärung der exakten räumlichen Anordnung der Atome unentbehrlich. Sie liefert Informationen über Bindungslängen und -winkel in kristallinen Verbindungen. Außerdem lässt sie Aussagen über die dreidimensionale Gestalt und Packung in Kristallen zu. Einkristalle zeichnen sich durch die regelmäßige, dreidimensionale, periodische Wiederholung eines Motivs (Anordnung der beinhalteten Atome bzw. Molekülen) aus. Dieses kleinste, sich periodisch wiederholende Strukturmotiv wird Elementarzelle genannt. Um die Kristalle zu untersuchen, werden monochromatische Röntgenstrahlen ( $\lambda = 50\text{-}230\text{ pm}$ ) eingesetzt, deren Wellenlängen im Größenordnungsbereich der Atomabstände (etwa  $100\text{-}300\text{ pm}$ ) liegen. Bestrahlt man die Einkristalle mit Röntgenstrahlen, kommt es zu Interferenzen mit dem Kristallgitter und die Röntgenstrahlen werden in alle drei Raumrichtungen abgelenkt.<sup>[110]</sup> Diese Beugung der Röntgenstrahlung findet an der Elektronenhülle der Atome statt. Die gemessenen Reflexe werden durch das Bragg'sche Gesetz (Gleichung 11) beschrieben.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad (11)$$

mit  $n$  = Beugungsordnung (1,2,3..),  $\lambda$  = Wellenlänge der Röntgenstrahlung,  $d$  = Abstand der Gitterebenen,  $\theta$  = Beugungswinkel.

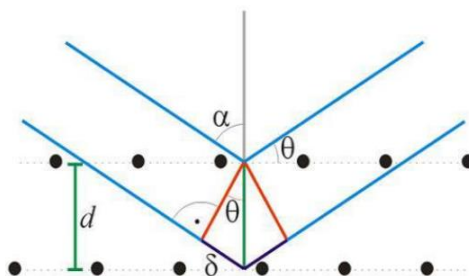


Abbildung 83: Schematische Darstellung der Bragg'schen Reflexion.<sup>[111]</sup>

Die zur Messung eingesetzten Röntgenstrahlen werden in einer Röntgenröhre generiert, indem eine Hochspannung zwischen Kathode und Anode (z. B. Cu) angelegt wird. Dadurch werden Elektronen aus der Kathode thermisch emittiert, in Richtung der Anode beschleunigt und abgebremst. Sie dringen dabei in das Anodenmaterial ein und erzeugen dabei eine charakteristische Röntgenstrahlung. Heutzutage wird meist das sogenannte Drehkristallverfahren angewendet, wobei sich durch Drehung des Einkristalls der Einstrahlwinkel ändert und die Wellenlänge der eingestrahlten Röntgenstrahlung konstant

gehalten werden kann. Mit Hilfe eines Detektors werden dann die Reflexe gemessen, die sich nach dem Bragg'schen Gesetz ergeben und ein Beugungsmuster erzeugen.

### 5.3 Analytik

#### 5.3.1 NMR-Spektren

Die NMR-Spektren wurden mittels eines DMX 300 Spektrometer der Firma Bruker aufgenommen (300 MHz für  $^1\text{H}$ , 125 MHz für  $^{13}\text{C}$ , 111.9 MHz für  $^{119}\text{Sn}$ ). Zur Referenzierung wurde die Resonanz des jeweiligen Lösungsmittels verwendet. Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  sind in ppm und die Kopplungskonstanten  $J$  in Hz angegeben.

	$^1\text{H}$ [ppm]	$^{13}\text{C}$ [ppm]
$\text{C}_6\text{D}_6$	7.16	128.06
Toluol- $d_8$	2.08, 6.97, 7.01, 7.09	137.9, 129.2, 128.3, 125.5, 20.4
THF- $d_8$	1.72, 3.58	25.31

#### 5.3.2 IR-Spektren

Die IR-Spektren der vorliegenden Arbeit wurden mit einem Alpha FT-IR-Spektrometer mit ATR-Einheit der Firma Bruker gemessen. Die Auswertung erfolgte mit OPUS der Firma Bruker.

#### 5.3.3 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen erfolgten im Labor für Mikroanalytik der Universität Duisburg-Essen mit einem CHNS-Analysator der Firma CE Instruments (Typ EA1110).

#### 5.3.4 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Die Kristallstrukturanalyse wurde mit einem D8 KAPPA Serie II der Firma Bruker durchgeführt, welches ein APEX II Detektorsystem beinhaltet. Die Lösung der Strukturen erfolgte mit SHELXS-97<sup>[126]</sup> und die Strukturverfeinerung mit SHELXL-2008<sup>[127]</sup>. Die Auswertung erfolgt anschließend mit der Software Diamond in der Version 3.1.

#### 5.3.5 UV/VIS-Spektrum

Das Spektrum wurden mit einem Spektrophotometer der Firma Varian, Modell Cary 300 Bio aufgenommen.

## 5.4 Verwendete Chemikalien

Folgende Chemikalien wurden käuflich erworben und ggf. vor Benutzung durch Destillation bzw. Sublimation aufgereinigt.

<i>n</i> -Butyllithium (2.5 M in Hexan)	CAS 109-72-8	Acros Organics
Hexamethyldisilazan	CAS 999-97-3	abcr
Magnesium	CAS 7439-95-4	Alfa Aesar
Methyliodid	CAS 74-88-4	Sigma Aldrich
Kalium	CAS 7440-09-7	Acros Organics
Zinndichlorid	CAS 77772-99-8	Alfa Aesar
<i>N,N</i> -Dimethylethylendiamin	CAS 598-56-1	Acros Organics
<i>N,N</i> -Diethylethylendiamin	CAS 100-36-7	Acros Organics
3-(Dimethylamino)-1-propylamin	CAS 109-55-7	Acros Organics
2,6-Di( <i>iso</i> -propyl)amin	CAS 24544-04-5	Acros Organics
Acetylaceton	CAS 123-54-6	Merck
Chlorobis(trimethylsilyl)methan	CAS 5926-35-2	abcr
Iod	CAS 7553-56-2	abcr
Trimethylaluminium	CAS 75-24-1	abcr
Gallium	CAS 7440-55-3	Sigma Aldrich
1-Brom-2,4,6-triisopropylbenzol	CAS 21524-34-5	Sigma Aldrich
Kalium-tri(1-pyrazolyl)borhydrid	CAS 18583-60-3	Sigma Aldrich
Kalium-tri(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)borhydrid	CAS 17567-17-8	Sigma Aldrich

Folgende Verbindungen wurden nach der Literaturvorschrift dargestellt.

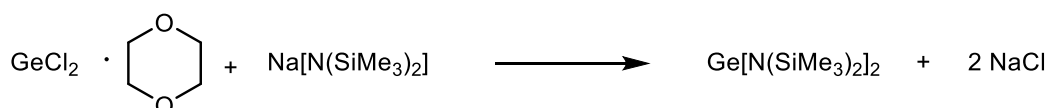
$\text{KC}_8^{[112]}$ ,  $\text{Cp}^*\text{H}^{[113]}$ ,  $\text{Cp}^*\text{K}^{[114]}$ ,  $\text{mesNacNacH}^{[115]}$ ,  $\text{dippNacNacH}^{[116]}$ ,  $\text{PrisoH}^{[85]}$ ,  $\text{LiC}_6\text{H}_3\text{-2,6-trip}_2^{[117,118]}$ ,  $\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2^{[119]}$

## 5.5 Präparative Arbeiten

Lediglich im Falle einer Abweichung von den Literaturvorschriften oder falls unvollständige Daten in der Literatur vorliegen, wird die Synthese der Verbindungen sowie deren Analytik beschrieben.

### 5.5.1 Synthese der Sn(II)- und Ge(II)-Verbindungen

#### 5.5.1.1 Darstellung von $\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ <sup>[120]</sup>

**Ansatz:**

$\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$  5.28 g (25 mmol)

$\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  10.00 g (50 mmol)

Zu einer Suspension von  $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$  in 70 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  wird eine Lösung von  $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  in 80 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  bei RT langsam hinzuge tropft. Während der Zugabe färbt sich das Gemisch gelb bis orange und es bildet sich ein weißer Niederschlag. Nach 2 h Rühren wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert. Das Filtrat wird erneut im Vakuum getrocknet und das Produkt durch anschließende Destillation ( $10^{-3}$  mbar, 80 °C Ölbadtemperatur) als orangener Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 6.39 g (65.0 %)

**$^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  0.32 (s, 18H,  $\text{NSiMe}_3$ ).

### 5.5.1.2 Darstellung von $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ <sup>[120]</sup>



#### Ansatz:

$\text{H}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$	6.41 mL, 5.00 g (31 mmol)
<i>n</i> -BuLi (1.6 M in <i>n</i> -Hexan)	21 mL (34 mmol)
$\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$	3.28 g (19.6 mmol)
$\text{SnCl}_2$	1.86 g (9.8 mmol)

Zu einer *n*-BuLi Lösung in *n*-Hexan wird vorsichtig unter Eisbadkühlung  $\text{H}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  hinzuge tropft. Nach vollständiger Zugabe wird 2 h an RT gerührt und anschließend das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Der verbleibende Feststoff wird aus  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  umkristallisiert. Die entsprechende Menge des so erhaltenen  $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  wird in 60 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  gelöst und zu einer Suspension von  $\text{SnCl}_2$  in 20 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  hinzugegeben. Hierbei ist eine deutliche Orangefärbung sowie die Ausbildung eines weißen Niederschlags zu beobachten. Anschließend wird 2 h an RT gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit *n*-Hexan extrahiert und das Filtrat erneut im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Mittels Vakuumdestillation ( $10^{-3}$  mbar,  $100\text{ }^\circ\text{C}$  Ölbadtemperatur) wird das Produkt als orange-roter Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 3.13 g (72.6 %)

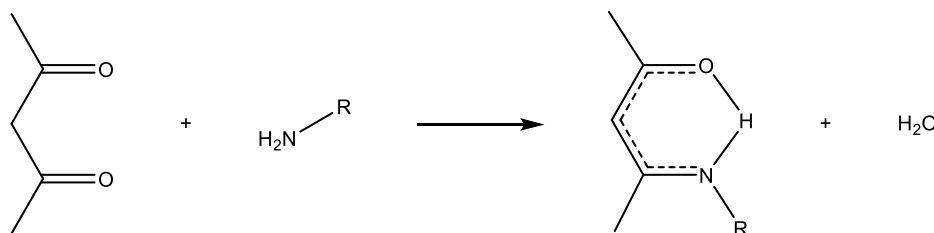
**$^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  0.29 (s, 18H,  $\text{NSiMe}_3$ ).

### 5.5.1.3 Darstellung von $L^{1,4}GeN(SiMe_3)_2$ und $L^{1-4}SnN(SiMe_3)_2$

Es wurde eine Reihe  $\beta$ -Ketimin-Ge/Sn-Amide nach der folgenden Methode dargestellt.

Zunächst werden die entsprechenden  $\beta$ -Ketimin-Liganden  $L^{1-4}H$  mit verschiedenen Seitenarmdonoren nach einer allgemeinen Methode<sup>[128]</sup> unter leichter Abwandlung der Literaturvorschriften dargestellt:

#### Allgemeine Synthese der $\beta$ -Ketimin-Liganden $L^{1-4}H$ :



In einem Kolben wird Acetylacetone vorgelegt und anschließend das jeweilige (Di)amin ( $L^1H$ : *N,N*-Dimethylethylendiamin,  $L^2H$ : *N,N*-Diethylethylenediamin,  $L^3H$ : 3-(Dimethylamino)-1-propylamin,  $L^4H$ : 2,6-Di(*iso*-propyl)anilin) bei RT hinzugegeben. Nach 3 h Rühren bei RT werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und  $L^{1-4}H$  als orangene Flüssigkeiten in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten.

#### Daten zu $L^1H$

**Ausbeute:** 15.3 g (99 %)

**Elementaranalyse:** gefunden (berechnet): C 10.8 (10.7), H 61.9 (62.5), N 14.6 (14.5).

**$^1H$ -NMR** (300 MHz,  $C_6D_6$ , 25 °C):  $\delta$  1.86 (s, 6H,  $OCCH_3$  and  $NCCH_3$ ), 2.18 (s, 6H,  $N(CH_3)_2$ ), 2.38 (t,  $^3J_{H,H} = 6.3$  Hz, 2H,  $CH_2CH_2NMe_2$ ), 3.24 (m,  $^3J_{H,H} = 6.3$  Hz, 2H,  $CH_2CH_2NMe_2$ ), 4.88 (s, 1H, *CH*), 10.71 (s, 1H, *NH*).

**IR (ATR):**  $\nu = 2943, 2861, 2819, 2767, 1609, 1564, 1513, 1440, 1285, 1193, 1110, 1019, 732, 652$   $cm^{-1}$ .

#### Daten zu $L^2H$

**Ausbeute:** 18.0 g (100 %)

**$^1H$ -NMR** (300 MHz,  $C_6D_6$ , 25 °C):  $\delta$  0.86 (t, 6H,  $N(CH_2CH_3)_2$ ), 1.46 (s, 3H,  $NCCH_3$ ), 1.82 (s, 3H,  $OCCH_3$ ), 2.38 (m, 6H, überlappende Peaks  $CH_2CH_2N(CH_2CH_3)_2$ ), 3.06 (m,

$^3J_{\text{H,H}} = 6.8 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NEt}_2$ ), 3.32 (m,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NEt}_2$ ), 4.70 (s, 1H, CH).

#### Daten zu L<sup>3</sup>H

**Ausbeute:** 15.9 g (95 %)

**Elementaranalyse:** gefunden (berechnet): C 10.2 (10.6), H 64.7 (65.2), N 15.0 (15.2).

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  1.63 (m,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.3 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ), 1.87 (s, 6H,  $\text{OCCH}_3$  und  $\text{NCCH}_3$ ), 2.12 (s, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.24 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ), 3.23 (q,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.5 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ), 4.88 (s, 1H, CH), 10.78 (s, 1H, NH).

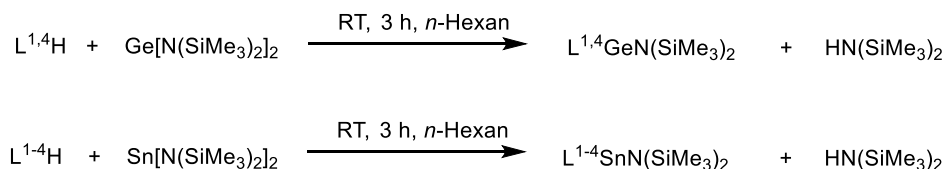
**IR (ATR):**  $\nu = 2944, 2860, 2817, 2766, 1608, 1574, 1511, 1439, 1295, 1260, 1097, 1016, 795, 734, 637 \text{ cm}^{-1}$ .

#### Daten zu L<sup>4</sup>H

**Ausbeute:** 21.2 g (90 %)

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  1.17 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9 \text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.25 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0 \text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.65 (s, 6H,  $\text{NCCH}_3$ ), 2.10 (s, 6H,  $\text{OCCH}_3$ ), 3.06 (sept,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 5.25 (s, 1H, CH), 12.09 (s, 1H, NH).

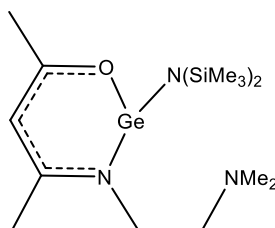
Im Anschluss daran konnten die Zielverbindungen durch eine äquimolare Umsetzung der  $\beta$ -Ketimine L<sup>1-4</sup>H mit  $\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  and  $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  bei Raumtemperatur unter Eliminierung des Amins  $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$  erhalten werden.



L<sup>1</sup>:  $\text{OC}(\text{Me})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{Me})\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ , L<sup>2</sup>:  $\text{OC}(\text{Me})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{Me})\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NEt}_2$ ,  
L<sup>3</sup>:  $\text{OC}(\text{Me})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{Me})\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ , L<sup>4</sup>:  $\text{OC}(\text{Me})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{dipp})$

**Allgemeine Synthese der Verbindungen  $L^{1,4}GeN(SiMe_3)_2$ .**

Eine Lösung von LH ( $L^1H$ : 0.216 g, 1.3 mmol;  $L^4H$ : 0.330 g, 1.3 mmol) in 10 mL *n*-Hexan wird langsam zu einer Lösung von  $Ge[N(SiMe_3)_2]_2$  (0.500 g, 1.3 mmol) in 10 mL *n*-Hexan bei 0 °C gegeben und für 2 h gerührt. Nachdem die Lösung RT erreicht hat, wird für weitere 2 h gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Toluol extrahiert und erneut im Vakuum getrocknet.  $L^1GeN(SiMe_3)_2$  wird als rotbrauner wachsartiger Feststoff erhalten,  $L^4GeN(SiMe_3)_2$  als orangener kristalliner Feststoff.

 $L^1GeN(SiMe_3)_2$ 

**Ausbeute:** 0.501 g (96 %)

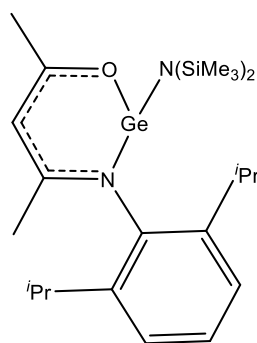
**Elementaranalyse:** gefunden (berechnet): C 41.9 (41.9), H 7.4 (7.7), N 10.0 (10.2).

**$^1H$ -NMR** (300 MHz,  $C_6D_6$ , 25 °C):  $\delta$  0.44 (s, 18H,  $Si(CH_3)_3$ ), 1.38 (s, 3H,  $NCCH_3$ ), 1.67 (s, 3H,  $OCCH_3$ ), 2.01 (s, 6H,  $N(CH_3)_2$ ), 2.34 (m, 2H,  $CH_2CH_2NMe_2$ ), 3.07 (m, 1H,  $CH_2CH_2NMe_2$ ), 3.42 (m, 1H,  $CH_2CH_2NMe_2$ ), 4.60 (s, 1H, CH).

**$^{13}C$ -NMR** (75 MHz,  $C_6D_6$ , 25 °C):  $\delta$  5.2 ( $Si(CH_3)_3$ ), 20.6 ( $NCCH_3$ ), 25.2 ( $OCCH_3$ ), 45.1 ( $CH_2CH_2NMe_2$ ), 45.6 ( $CH_2CH_2N(CH_3)_2$ ), 58.1 ( $CH_2CH_2NMe_2$ ), 99.3 (CH), 168.0 ( $NCCH_3$ ), 174.7 ( $OCCH_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  = 2962, 2819, 2769, 1738, 1610, 1575, 1513, 1455, 1259, 1088, 1015, 864, 795, 702, 540, 397  $cm^{-1}$ .



$L^4GeN(SiMe_3)_2$ 

**Ausbeute:** 0.581 g (91 %)

**Elementaranalyse:** gefunden (berechnet): C 53.6 (54.1), H 8.5 (7.9), N 5.3 (5.1).

**$^1H$ -NMR** (300 MHz,  $C_6D_6$ , 25 °C):  $\delta$  0.31 (s, 18H,  $Si(CH_3)_3$ ), 0.96 (d,  $^3J_{H,H} = 6.8$  Hz, 3H,  $CH(CH_3)_2$ ), 1.01 (d,  $^3J_{H,H} = 6.8$  Hz, 3H,  $CH(CH_3)_2$ ), 1.30 (s, 3H,  $NCCH_3$ ), 1.33 (d,  $^3J_{H,H} = 6.9$  Hz, 3H,  $CH(CH_3)_2$ ), 1.41 (d,  $^3J_{H,H} = 6.9$  Hz, 3H,  $CH(CH_3)_2$ ), 1.74 (s, 3H,  $OCCH_3$ ), 3.18 (sept,  $^3J_{H,H} = 6.8$  Hz, 1H,  $CH(CH_3)_2$ ), 3.29 (sept,  $^3J_{H,H} = 6.9$  Hz, 1H,  $CH(CH_3)_2$ ), 4.86 (s, 1H, CH), 7.02–7.11 ppm (3H, m/p-CH, wird von Lösungsmittelsignal überlagert).

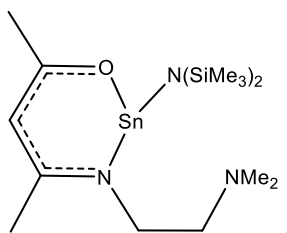
**$^{13}C$ -NMR** (75 MHz,  $C_6D_6$ , 25 °C):  $\delta$  5.5 ( $Si(CH_3)_3$ ), 23.1, 24.3, 24.5, 24.7, 24.8, 25.4, 27.7, 28.8, 97.3 (Rückgrat-CH), 124.3 (m-CH), 124.6 (m-CH), 139.1 (p-CH), 142.6 (p-CH), 142.8 (arom. dipp-CH), 169.8 ( $NCCH_3$ ), 176.1 ( $OCCH_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu = 3058, 2960, 2900, 2868, 1597, 1572, 1507, 1460, 1441, 1386, 1364, 1324, 1257, 1243, 1217, 1176, 1099, 1056, 1017, 913, 866, 833, 789, 770, 758, 703, 670, 630, 618, 555, 510, 445, 411\text{ cm}^{-1}$ .

### Allgemeine Synthese der Verbindungen $L^{1-4}SnN(SiMe_3)_2$

Eine Lösung von LH ( $L^1H$ : 0.750 g, 4.4 mmol;  $L^2H$ : 0.451 g, 2.3 mmol;  $L^3H$ : 0.800 g, 4.3 mmol;  $L^4H$ : 1.000 g, 3.9 mmol) in 15 mL *n*-Hexan wird langsam zu einer Lösung aus  $Sn[N(SiMe_3)_2]_2$  (1.936 g, 4.4 mmol) in 15 mL *n*-Hexan gegeben bei 0 °C und für 2 . Nachdem die Lösung RT erreicht hat, wird noch für weitere 2 h gerührt und anschließend im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Die heteroleptischen Komplexe werden als rotbraune, wachsartige (**3-5**) bzw. als gelb-orangener, kristalliner Feststoff (**6**) nach Extraktion mit Toluol und anschließendem Entfernen von allen flüchtigen Bestandteilen im Vakuum erhalten.

$L^1\text{SnN}(\text{SiMe}_3)_2$



**Ausbeute:** 1.569 g (80 %)

**Elementaranalyse:** gefunden (berechnet): C 37.5 (37.3), H 6.5 (6.8), N 8.2 (8.4).

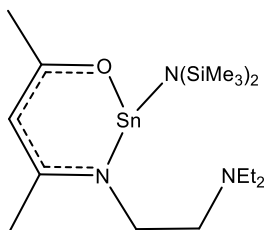
**$^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  0.46 (s, 18H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.36 (s, 3H,  $\text{NCCH}_3$ ), 1.86 (s, 3H,  $\text{OCCH}_3$ ), 1.94 (s, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.25 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ), 2.70 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ), 2.95 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ), 4.72 (s, 1H, CH).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  6.6 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 23.2 ( $\text{NCCH}_3$ ), 27.5 ( $\text{OCCH}_3$ ), 44.9 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ), 47.5 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 58.2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ), 99.2 (CH), 170.2 ( $\text{NCCH}_3$ ), 180.9 ( $\text{OCCH}_3$ ).

**$^{119}\text{Sn}$ -NMR** (111.9 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  -221.4.

**IR (ATR):**  $\nu$  = 3055, 2952, 2860, 2819, 2770, 1646, 1603, 1567, 1508, 1455, 1422, 1393, 1340, 1246, 1175, 1124, 1097, 1016, 927, 867, 836, 780, 780, 758, 668, 618, 509, 411, 392  $\text{cm}^{-1}$ .

$L^2\text{SnN}(\text{SiMe}_3)_2$



**Ausbeute:** 0.834 g (76 %)

**Elementaranalyse:** gefunden (berechnet): C 41.0 (40.4), H 6.7 (6.5), N 8.7 (8.4).

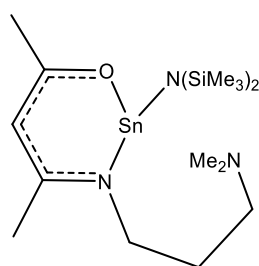
**$^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  0.43 (s, 18H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.86 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$  Hz, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 1.46 (s, 3H,  $\text{NCCH}_3$ ), 1.82 (s, 3H,  $\text{OCCH}_3$ ), 2.36 (m, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  überlagert mit  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NEt}_2$ ), 3.06 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NEt}_2$ ), 3.32 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NEt}_2$ ), 4.70 (s, 1H, CH).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  6.6 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 12.0 ( $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 22.1 ( $\text{NCCH}_3$ ), 27.1 ( $\text{OCCH}_3$ ), 47.4 ( $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 48.4 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NEt}_2$ ), 53.1 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NEt}_2$ ), 100.2 ( $\text{CH}$ ), 169.9 ( $\text{NCCH}_3$ ), 177.8 ( $\text{OCCH}_3$ ).

**$^{119}\text{Sn}$ -NMR** (111.9 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  -150.7.

**IR (ATR):**  $\nu$  = 2964, 2933, 2872, 2809, 1647, 1608, 1565, 1510, 1467, 1438, 1397, 1372, 1341, 1286, 1248, 1200, 1176, 1124, 1065, 1015, 928, 883, 837, 821, 755, 733, 668, 617, 501, 395  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{L}^3\text{SnN}(\text{SiMe}_3)_2$



**Ausbeute:** 1.597 g (81 %)

**Elementaranalyse:** gefunden (berechnet): C 41.1 (40.8), H 6.5 (6.4), N 9.5 (9.7).

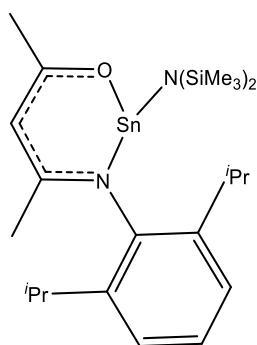
**$^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  0.41 (s, 18H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.46 (s, 3H,  $\text{NCCH}_3$ ), 1.52 (m,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ), 1.81 (s, 3H,  $\text{OCCH}_3$ ), 1.98 (s, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.06 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ), 3.08 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ), 3.39 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ), 4.69 (s, 1H,  $\text{CH}$ ).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  4.35 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 25.0 ( $\text{NCCH}_3$ ), 26.3 ( $\text{OCCH}_3$ ), 27.9 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ), 43.8 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ), 44.6 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 55.0 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ), 98.4 ( $\text{CH}$ ), 167.4 ( $\text{NCCH}_3$ ), 175.0 ( $\text{OCCH}_3$ ).

**$^{119}\text{Sn}$ -NMR** (111.9 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  -133.1.

**IR (ATR):**  $\nu$  = 2938, 2855, 2812, 2762, 1645, 1608, 1559, 1510, 1457, 1440, 1399, 1372, 1336, 1299, 1259, 1219, 1178, 1151, 1121, 1096, 1061, 1039, 965, 932, 820, 803, 743, 501, 460  $\text{cm}^{-1}$ .

$L^4\text{SnN}(\text{SiMe}_3)_2$



**Ausbeute:** 1.398 g (67 %)

**Elementaranalyse:** gefunden (berechnet): C 8.0 (7.7), H 51.7 (51.3), N 5.2 (5.3).

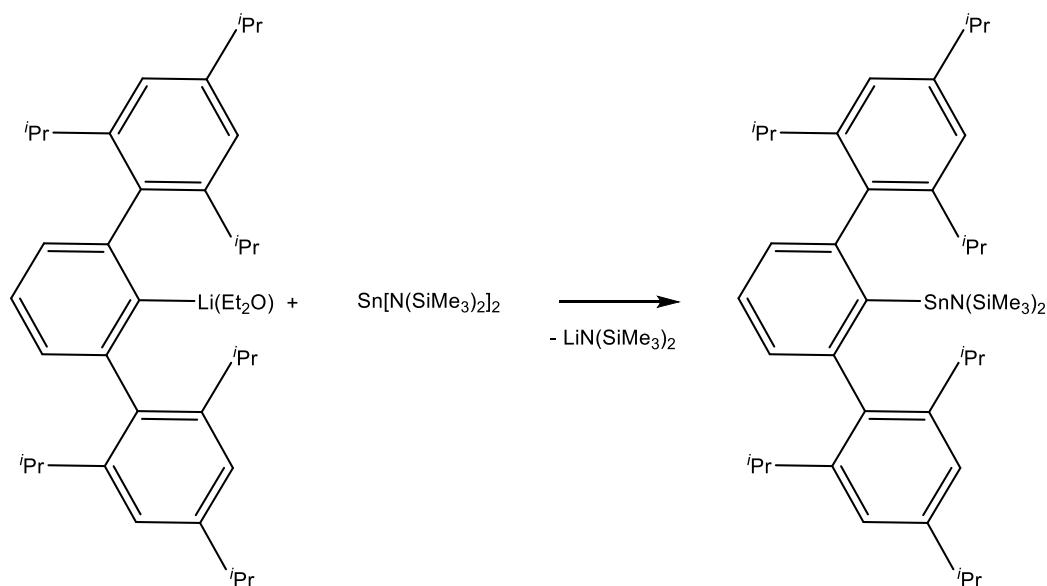
**$^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  0.30 (s, 18H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.96 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$  Hz, 3H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.05 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 3H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.22 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$  Hz, 3H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.37 (s, 3H,  $\text{NCCCH}_3$ ), 1.43 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 3H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.86 (s, 3H,  $\text{OCCH}_3$ ), 2.99 (sept,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$  Hz, 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.32 (sept,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.4$  Hz, 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.86 (s, 1H, CH), 6.95–7.25 (m, 3H, m/p-CH, von Lösungsmittelpeak überlagert).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  6.7 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 24.2, 24.3, 24.9, 25.4, 25.6, 27.4, 28.3, 29.2, 98.9 (CH), 125.1 (dipp-CH), 125.3 (dipp-CH), 126.0, 141.1 (dipp-CH), 142.1 (dipp-CH), 143.7 (dipp-CH), 171.4 ( $\text{NCCCH}_3$ ), 179.2 ( $\text{OCCH}_3$ ).

**$^{119}\text{Sn}$ -NMR** (111.9 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  –88.8.

**IR (ATR):**  $\nu = 3055, 2962, 2896, 2869, 1723, 1575, 1502, 1460, 1440, 1386, 1364, 1322, 1240, 1176, 1101, 1054, 1042, 1014, 937, 864, 831, 795, 774, 758, 689, 668, 614, 595, 529, 506, 439, 405 \text{ cm}^{-1}$ .

### 5.5.1.4 Darstellung von $\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-trip}_2\text{SnN}(\text{SiMe}_3)_2$ (trip= $\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-}^i\text{Pr}_3$ )<sup>[70]</sup>



#### Ansatz:

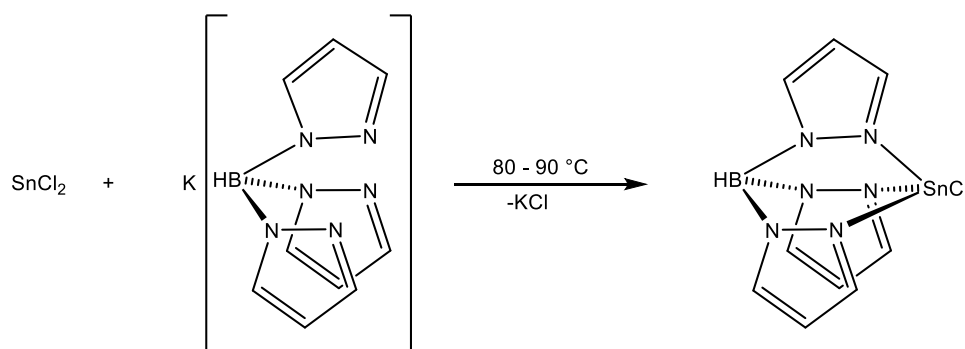
$(\text{Et}_2\text{O})\text{-LiC}_6\text{H}_3\text{-2,6-trip}_2$  1.50 g (2.7 mmol)

$\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  1.18 g (2.7 mmol)

Zu einer Lösung des  $(\text{Et}_2\text{O})\text{-LiC}_6\text{H}_3\text{-2,6-trip}_2$  in 15 mL Toluol wird  $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  gelöst in 30 mL Toluol bei 0 °C hinzuge tropft. Nachdem das Reaktionsgemisch RT erreicht hat, wird für weitere 3 h gerührt und anschließend nach Filtration das Produkt als orangener Feststoff durch Kristallisation aus Toluol bei –30 °C erhalten.

**Ausbeute:** 1.40 g (69 %)

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  0.01 (s, 18H,  $-\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.12 (d, 12H,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$  Hz,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.25 (d, 12H,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.44 (d, 12H,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.82 (sept., 2H,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.33 (sept., 4 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 7.20-7.40 (7H, arom.-H).

5.5.1.5 Darstellung von  $\text{HB}(\text{pz}_3)\text{SnCl}$  und  $\text{HB}(\text{pz}^*_3)\text{GeCl}$  [71,121]**Ansatz:**

$\text{K}[\text{HB}(\text{pz}_3)_3]$  0.776 g (2.9 mmol)

$\text{SnCl}_2$  0.557 g (2.9 mmol)

Eine Suspension aus  $\text{K}[\text{HB}(\text{pz}_3)_3]$  und  $\text{SnCl}_2$  wird in 50 mL Toluol für 5h auf 80-90 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 20 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  hinzugegeben und nach Filtration die Lösung bis zur Kristallisation eingengt. Das Produkt wird als weißer Feststoff durch Kristallisation bei – 30 °C erhalten.

**Ausbeute:** 0.747 g (75 %)

**$^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz,  $\text{Tol}-d_8$ , 25 °C):  $\delta$  5.75 (t, 3H,  $^3J_{\text{H,H}} = 2.1$  Hz, pz 4-*H*), 7.20 (d, 3H,  $^3J_{\text{H,H}} = 2.1$  Hz, pz 3 oder 5-*H*), 7.50 (t, 3H,  $^3J_{\text{H,H}} = 1.9$  Hz, pz 3 oder 5-*H*).

**Ansatz:**

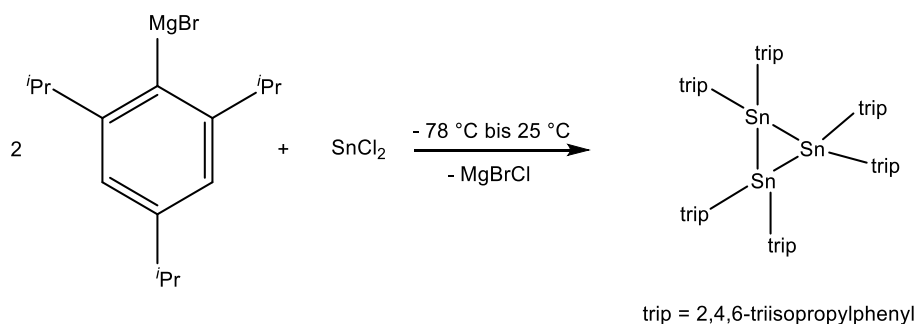
$\text{K}[\text{HB}(\text{pz}^*)_3]$  0.551 g (1.7 mmol)

$\text{GeCl}_2$  0.399 g (1.7 mmol)

Eine Suspension aus  $\text{K}[\text{HB}(\text{pz}^*)_3]$  und  $\text{GeCl}_2$  wird in 50 mL Toluol für 5h auf 80-90 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 20 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  hinzugegeben und nach Filtration die Lösung bis zur Kristallisation eingengt. Das Produkt wird als weißer Feststoff durch Kristallisation bei –30 °C erhalten.

**Ausbeute:** 0.675 g (95 %)

**$^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  2.41 (s, 9H, pz  $\text{CH}_3$ ), 2.64 (s, 9H, pz  $\text{CH}_3$ ), 5.88 (s, 3H, pz *CH*).

5.5.1.6 Darstellung von Sntrip<sub>2</sub>/Getrip<sub>2</sub><sup>[74,122,122]</sup>**Ansatz:**

tripMgBr	5.170 g (16.8 mmol)
SnCl <sub>2</sub>	1.590 g (8.4 mmol)

Zunächst wurde über eine Grignardreaktion tripMgBr dargestellt. Dieses wurde dann als THF-Lösung bei einer Temperatur von  $-78\text{ °C}$  zu einer Suspension von SnCl<sub>2</sub> in THF langsam hinzuge tropft. Nach vollständiger Zugabe wurde die Kühlung entfernt, wobei sich die zu Beginn gelbe Lösung immer deutlicher rot färbt. Nach 1-2 h Rühren bei RT wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt aus *n*-Hexan als roter Feststoff auskristallisiert.

**Ausbeute:** 3.53 g (80 %)

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  0.61 (d, 18H,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.3\text{ Hz}$ ), 0.79 (d, 18H,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.5\text{ Hz}$ ), 1.23 (dd nicht aufgelöst, 54H), 1.49 (d, 18H,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9\text{ Hz}$ ), 2.79 (m, 6H), 3.35 (m, 12H), 7.05 (s, 6H), 7.11 (s, 6H).

Getrip<sub>2</sub> wurde analog dargestellt und als gelb-brauner Feststoff erhalten. Da in diesem Fall keine Literaturdaten gefunden werden konnten, werden auch die <sup>13</sup>C-NMR-Daten angegeben.

**Ansatz:**

tripMgBr	3.452 g (11.2 mmol)
GeCl <sub>2</sub> ·dioxan	1.300 g (5.61 mmol)

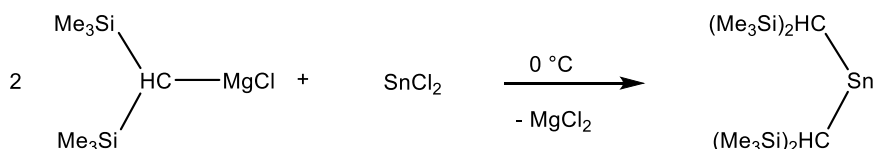
**Ausbeute:** 1.96 g (75 %)

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  0.74 (dd nicht aufgelöst, 12H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.21 (dd, 12H,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9\text{ Hz}$ , CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (dd, 12H,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.7\text{ Hz}$ , CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.76 (sept, 2H,

$^3J_{\text{H,H}} = 6.9 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , 3.61 (sept, 2H,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.7 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.27 (sept, 2H,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 7.01 (s, 2H, arom.-H), 7.11 (s, 2H, arom.-H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75 MHz, 25 °C):  $\delta$  23.7 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 23.8 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 24.0 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 24.5 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 24.7 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 34.3 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 37.3 3 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 37.5 3 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 121.4 (arom.-CH), 122.4 (arom.-CH), 142.8 (arom.-C), 149.7 (arom.-C), 152.84 (arom.-C).

#### 5.5.1.7 Darstellung von $\text{Sn}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ <sup>[82]</sup>



#### Ansatz:

$[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]\text{MgCl}$	1.140 g (5.2 mmol)
$\text{SnCl}_2$	0.500 g (2.6 mmol)

Das zuvor über eine Grignardreaktion dargestellte  $[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]\text{MgCl}$  wird als  $\text{Et}_2\text{O}$  Lösung unter Eisbadkühlung zu einer Suspension von  $\text{SnCl}_2$  in THF tropfenweise hinzugefügt. Nach vollständiger Zugabe wird die Kühlung entfernt und 2-3 h bei RT weiter gerührt. Dabei färbt sich die Lösung intensiv rot. Aus *n*-Hexan kann das Produkt bei  $-30^\circ\text{C}$  als rote Kristalle isoliert werden.

**Ausbeute:** 0.74 g (65 %)

Auch hier werden die Daten vollständig angegeben, da in diese in der Literatur nicht zu finden sind.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  0.25 (s, 36H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.37 (s, 1H, CH), 0.40 (s, 1H, CH).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75 MHz, 25 °C):  $\delta$  4.5 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 5.9 (CH).

$^{119}\text{Sn-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 111.9 MHz, 25 °C): kein Signal detektierbar.



### 5.5.1.8 Darstellung von Cp\*SnCl/ Cp\*GeCl<sup>[87,123]</sup>



#### Ansatz:

Cp*K	1.085 g (6.2 mmol)
SnCl <sub>2</sub>	0.918 g (4.8 mmol)

Die beiden Feststoffe werden vorgelegt und anschließend wird bei –78 °C THF hinzugefügt und für 10 min gerührt. Danach wird die Kühlung entfernt und weitere 6 h bei RT gerührt. Die Lösung färbt sich innerhalb von kurzer Zeit gelb und es bildet sich ein weißer Niederschlag. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird mit *n*-Hexan extrahiert und umkristallisiert. Das Produkt wird bei –30 °C als farblose bis leicht gelbliche, nadelförmige Kristalle isoliert.

**Ausbeute:** 1.08 g (78 %)

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ 1.97 (s, 15H, Cp(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).

**<sup>119</sup>Sn-NMR** (111.9 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ–1557.

#### Ansatz:

Cp*K	1.500 g (8.6 mmol)
GeCl <sub>2</sub> ·dioxan	1.542 g (6.7 mmol)

Die beiden Feststoffe werden vorgelegt und anschließend wird bei –78 °C THF hinzugefügt und für 10 min gerührt. Danach wird die Kühlung entfernt und weitere 6 h an RT gerührt. Die Lösung färbt sich innerhalb von kurzer Zeit gelb und es bildet sich ein weißer Niederschlag. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird mit *n*-Hexan extrahiert und umkristallisiert. Das Produkt wird bei –30 °C als hellgelbe, nadelförmige Kristalle isoliert.

**Ausbeute:** 1.06 g (65 %)

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ 1.75 (s, 15H, Cp(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).

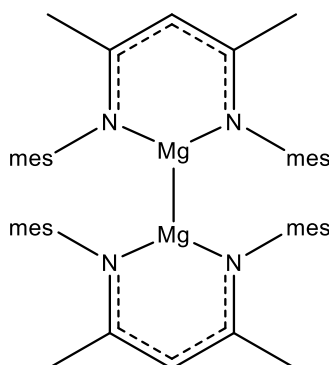
## 5.5.2 Synthese der Reduktionsmittel

### 5.5.2.1 Darstellung der Magnesium(I)-Verbindungen

Synthese von  $(LMg)_2$  ( $L = HC[C(Me)N(dipp)]_2$ )

Verbindung entsprechend der Literaturvorschrift dargestellt und es liegen vollständige Daten vor.<sup>[5]</sup>

Synthese von  $(LMg)_2$  ( $L = HC[C(Me)N(mes)]_2$ )<sup>[67]</sup>



#### Ansatz:

MeMgI	5.46 g (32.9 mmol)
<sup>mes</sup> NacNacH	10.00 g (30.00 mmol)
<sup>mes</sup> NacNacMgI	3.36 g (6.9 mmol)
Na	1.40 g (61 mmol)

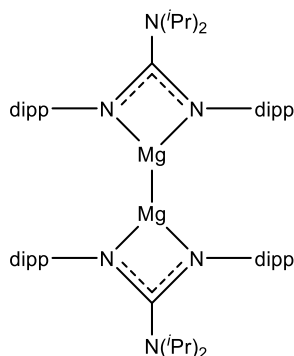
Die Synthese der Mg(I)-Verbindung läuft über das <sup>mes</sup>NacNacMgI, welches im ersten Schritt dargestellt wird.

Zunächst wird das über eine Grignardreaktion erhaltene MeMgI in Et<sub>2</sub>O gelöst und langsam zu einer Et<sub>2</sub>O-Lösung von <sup>mes</sup>NacNacH bei –78 °C hinzugegeben. Nachdem die Lösung RT erreicht hat wird über Nacht gerührt. Es entsteht das Produkt als weißer Niederschlag, der durch Filtration isoliert wird. <sup>mes</sup>NacNacMgI wird dann über einem Natriumspiegel in einer Mischung aus Toluol/Et<sub>2</sub>O (40:1) für 20 Tage bei RT gerührt, wobei sich die Lösung gelb bis grünlich färbt. Nach Filtration und anschließender Aufkonzentration der Lösung wird das (<sup>mes</sup>NacNacMg)<sub>2</sub> bei –30 °C als gelbe, nadelförmige Kristalle isoliert.

**Ausbeute:** 0.493 g (20 %)

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  1.54 (s, 12H), 1.91 (s, 24H), 2.29 (s, 12H), 4.80 (s, 2H), 6.85 (s, 8H).

Synthese von  $(\text{LMg})_2$  ( $\text{L} = \text{Priso}$ )<sup>[5]</sup>



**Ansatz:**

$\text{MeMgI}$  5.65 g (34.0 mmol)

$\text{PrisoH}$  14.00 g (34.0 mmol)

$\text{PrisoMgI}$  3.00 g (4.0 mmol)

$\text{K}$  1.13 g (28.0 mmol)

Das zuvor über eine Grignard-Reaktion erhaltenen  $\text{MeMgI}$  wird als  $\text{Et}_2\text{O}$ -Lösung langsam zu  $\text{PrisoH}$ , in  $\text{Et}_2\text{O}$  gelöst, hinzugefügt. Durch Zugabe der  $\text{MeMgI}$ -Lösung wird eine klare Lösung erhalten. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Feststoff wird mit *n*-Hexan extrahiert. Aus der erhaltenen farblosen Lösung wird bei  $-30\text{ °C}$  über Nacht  $\text{PrisoMgI}$  als farblose Kristalle auskristallisiert.

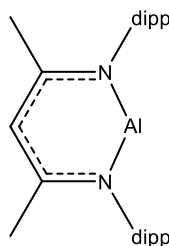
Anschließend wird  $\text{PrisoMgI}$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  gelöst zu einer Kalium-Suspension gegeben und zwei Tage gerührt. Die Lösung wird abfiltriert über Nacht bei  $-30\text{ °C}$  wird das Produkt als farblose bis gelbliche Kristalle erhalten.

**Ausbeute:** 0.342 g (9 %)

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  1.07 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0\text{ Hz}$ , 24H), 1.44 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$ , 24H), 1.51 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7\text{ Hz}$ , 24H), 3.73 (m,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$ , 12H), 7.06 - 7.15 (s, 12H).

### 5.5.2.2 Darstellung der Aluminium(I)-Verbindung

Darstellung von  $\text{LAl}$  ( $\text{L} = \text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{dipp})]_2$ )<sup>[124,20]</sup>



#### Ansatz:

$\text{dippNacNacAlMe}_2$	5.34 g (11.2 mmol)
$\text{I}_2$	5.72 g (22.5 mmol)
$\text{dippNacNacAlI}_2$	2.08 g (3.0 mmol)
$\text{C}_8\text{K}$	0.85 g (6.0 mmol)

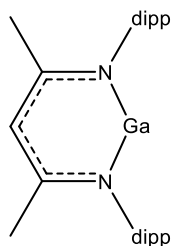
Die Synthese der Al(I)-Verbindung erfolgt in drei Schritten. Zunächst wird  $\text{dippNacNacAlMe}_2$  nach Literaturvorschrift<sup>[124]</sup> aus  $\text{dippNacNacH}$  und  $\text{AlMe}_3$  dargestellt. Dieses wird dann zusammen mit zuvor sublimiertem  $\text{I}_2$  vorgelegt und nach Zugabe von Toluol die Reaktion gestartet. Es wird an RT für drei Tage gerührt, bis die rote Farbe fast vollständig verblasst ist. Nach Aufkonzentration der Lösung wird  $\text{dippNacNacAlI}_2$  als leicht gelber Feststoff auskristallisiert. Dieses wird im Anschluss mit  $\text{C}_8\text{K}$  vorgelegt und unter Kühlung mit Trockeneis/Isopropanol durch Zugabe von Toluol reduziert. Nach etwa 30 min wird die Kühlung entfernt und für drei Tage bei RT weiter gerührt. Anschließend wird die Lösung abfiltriert und durch Einengen der Lösung und anschließender Kristallisation aus Toluol bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  das Produkt als rote Kristalle erhalten.

**Ausbeute:** 0.260 g (20 %)

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  1.13 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$ , 12H), 1.38 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$ , 12H), 1.65 (s, 6H), 3.17 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$ , 4H), 5.18 (s, 1H), 7.16 (m, 6H).

### 5.5.2.3 Darstellung der Gallium(I)-Verbindung

Darstellung von LGa ( $L = \text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{dipp})]_2$ )<sup>[28]</sup>



#### Ansatz:

<sup>dipp</sup> NacNacLi	2.20 g (5.2 mmol)
„GaI“	1.50 g (7.6 mmol)

Die Darstellung der Ga(I)-Verbindung erfolgt in zwei Schritten. Zunächst wird <sup>dipp</sup>NacNacGaI synthetisiert.

<sup>dipp</sup>NacNacLi und „GaI“<sup>[27]</sup> werden vorgelegt und auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Anschließend werden 80 mL Toluol unter Rühren hinzugefügt und nach vollständiger Zugabe das Kältebad entfernt und für 12 h weiter gerührt. Nach Sedimentieren des entstandenen Feststoffes wird die Suspension abfiltriert und das Filtrat bis zur Kristallisation im Vakuum eingengt. Nach 24 h bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  kann <sup>dipp</sup>NacNacGaI als gelber Feststoff isoliert werden.

<sup>dipp</sup> NacNacGaI	1.04 g (1.7 mmol)
K	0.20 g (5.1 mmol)

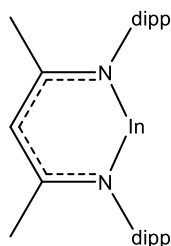
<sup>dipp</sup>NacNacGaI wird dann als Toluol-Lösung zu einer Suspension von aufgeschmolzenen Kalium-Kugeln in Toluol bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  langsam hinzugetropft. Die Kühlung wird nach etwa 1 h entfernt und über Nacht bei RT gerührt. Die erhaltene gelb-orangene Lösung wird von den Kaliumresten abfiltriert und bis zur Kristallisation eingengt. <sup>dipp</sup>NacNacGa wird als gelbe Kristalle isoliert.

**Ausbeute:** 0.207 g (25 %)

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta$  1.15 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$ , 12H), 1.31 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$ , 12H), 1.72 (s, 6H), 3.14 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$ , 4H), 5.19 (s, 1H), 7.07-7.17 (m, 6H).

### 5.5.2.4 Darstellung der Indium(I)-Verbindung

Darstellung von  $\text{LIn}$  ( $\text{L} = \text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{dipp})]_2$ )<sup>[34]</sup>



#### Ansatz:

$\text{dippNacNacH}$	3.46 g (15 mmol)
$\text{InI}$	2.00 g (8 mmol)
$\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$	1.66 g (8 mmol)

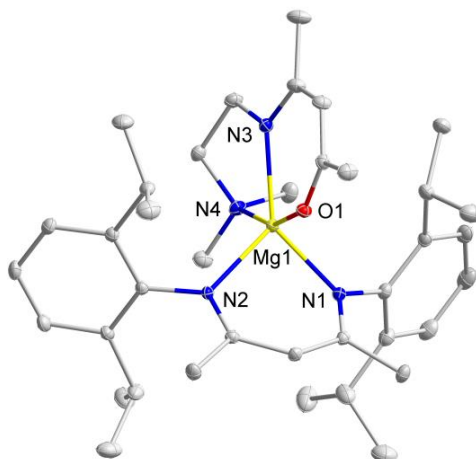
$\text{dippNacNacH}$ ,  $\text{InI}$  und  $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  werden vorgelegt, auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und unter Lichtausschluss werden 100 mL THF unter Rühren hinzugefügt. Das Kältebad wird entfernt und die Reaktionslösung wird bis auf RT erwärmt. Die entstandene graue Suspension wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Es bleibt ein grauer Feststoff zurück, der mit *n*-Hexan extrahiert wird. Das Filtrat wird aufkonzentriert bis erste Kristalle entstehen. Die Reaktionslösung wird bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  über Nacht zur Kristallisation gebracht, wobei das Produkt als blass-gelber kristalliner Feststoff entsteht.

**Ausbeute:** 1.591 g (37 %)

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{Tol-}d_8$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  1.15 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$ , 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.24 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5.7\text{ Hz}$ , 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.66 (s, (dpp)*H*), 1.74 (s, 6H,  $\text{CCH}_3$ ), 3.14 – 3.34 (sept, 4H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.88 (s, (ddp)*H*), 5.04 (s, 1H, *CH*), 7.14 (s, 6H, *ArH*).

### 5.5.3 Reduktionsreaktionen

#### 5.5.3.1 Synthese von $L^1Mg^{dipp}NacNac$ (**7**)



**Ansatz:**

$L^1SnN(SiMe_3)_2$  94 mg (0.20 mmol)

$(^{dipp}NacNacMg)_2$  186 mg (0.20 mmol)

Die beiden Edukte werden bei 0 °C in 5 mL Toluol gelöst und anschließend für 48 h an RT gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der orange-braune, kristalline Rückstand wird in *n*-Pentan gelöst. Aus dieser Lösung wird **7** als hell-orangene Kristalle nach zwei Tagen bei –30 °C erhalten.

**Ausbeute:** 30 mg (25 %)

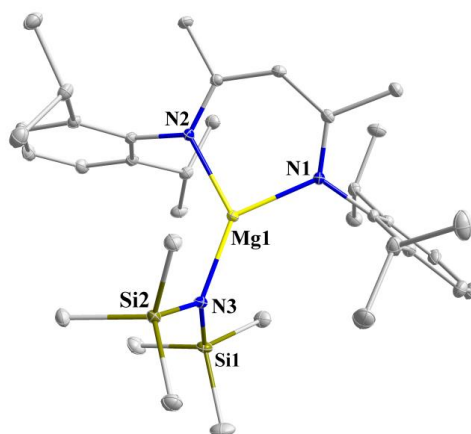
**Elementaranalyse:** gefunden (berechnet): C 74.6 (74.7), H 9.7 (9.6), N 9.2 (9.2).

**$^1H$ -NMR** (300 MHz,  $C_6D_6$ , 25 °C):  $\delta$  1.21 (d,  $^3J_{HH} = 7.4$  Hz, 6H,  $CH(CH_3)_2$ ), 1.26–1.35 (überlagerte Dupletts, 18H,  $CH(CH_3)_2$ ), 1.59 (s, 3H,  $NCCH_3$  ( $L^1$ )), 1.72 (s, 6H,  $CH_3$  ( $^{dipp}NacNac$ )), 1.79 (s, 6H,  $N(CH_3)_2$ ), 1.96 (s, 3H,  $OCCH_3$  ( $L^1$ )), 2.78 (m, 2H,  $CH_2CH_2NMe_2$ ), 3.49 (m, 4H, überlagerte Signale  $CH_2CH_2NMe_2$  and  $CH(CH_3)_2$ ), 4.89 (s, 1H,  $CH$  ( $^{dipp}NacNac$ )), 5.09 (s, 1H,  $CH$  ( $L^1$ )), 7.01–7.20 (m, 3H, m/p- $CH$ , überlagert mit Lösungsmittelpeak).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  21.9, 22.6, 23.5, 24.2, 24.5, 24.9, 25.2, 25.3, 27.4, 28.2, 28.5, 28.6, 45.4, 46.2, 59.5, 96.9 (CH), 97.7 (CH), 123.4, 123.6, 123.9, 124.0, 124.7, 125.9, 142.4 (dipp-CH), 142.8 (dipp-CH), 143.5 (dipp-CH), 148.1, 161.6 (NCCH<sub>3</sub>), 168.3 (NCCH<sub>3</sub>), 173.2 (NCCH<sub>3</sub>), 182.7 (OCCH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  = 3053, 2959, 2922, 2865, 1621, 1581, 1537, 1516, 1458, 1430, 1400, 1337, 1312, 1261, 1225, 1172, 1098, 1052, 1014, 925, 841, 789, 759, 734, 699, 668, 646, 622, 596, 548, 516, 435, 417  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.5.3.2 Synthese von $\text{dippNacNacMgN}(\text{SiMe}_3)_2$



#### Ansatz:

2,6-trip2- $\text{C}_6\text{H}_3\text{SnN}(\text{SiMe}_3)_2$	137 mg (0.18 mmol)
( $\text{dippNacNacMg}$ ) <sub>2</sub>	80 mg (0.09 mmol)

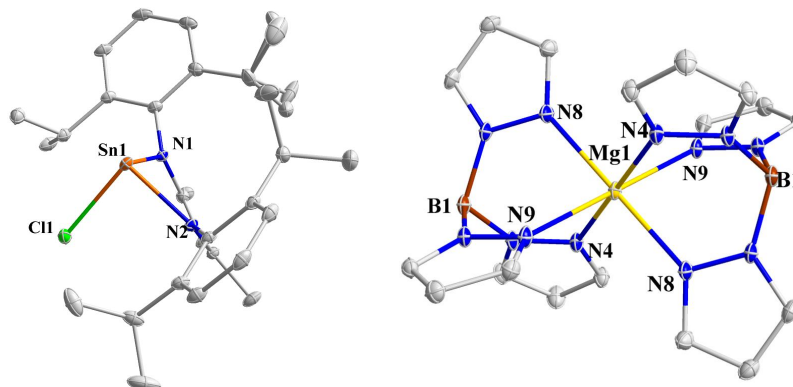
Die beiden Edukte werden vorgelegt und auf  $-40\text{ °C}$  gekühlt. Im Anschluss wird Toluol (5 mL) hinzugegeben, wobei keinerlei Veränderung zu erkennen ist. Anschließend wird die Kühlung entfernt. Die Reaktionslösung färbt sich beim Erwärmen dunkelgrün. Nach 3 h bei  $60\text{ °C}$  werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und mit *n*-Hexan extrahiert. Es können aus der *n*-Pentan Lösung bei  $-30\text{ °C}$  farblose bis gelbliche Kristalle  $\text{dippNacNacMgN}(\text{SiMe}_3)_2$  erhalten werden.

**$^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  0.02 (s, 18H,  $-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ), 1.20 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$ , 12H, dipp-CH( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>), 1.40 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$ , 12H, dipp-CH( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>), 1.67 (s, 6H, backbone- $\text{CH}_3$ ),



3.23 (sept., 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $\text{dipp-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.83 (s, 1H, backbone-*H*), 7.02-7.13 (m, 6H, arom.-*H*).

### 5.5.3.3 Synthese des Co-Kristallisats $\text{dippNacNacSnCl HB(pz}_3)_2\text{Mg}$

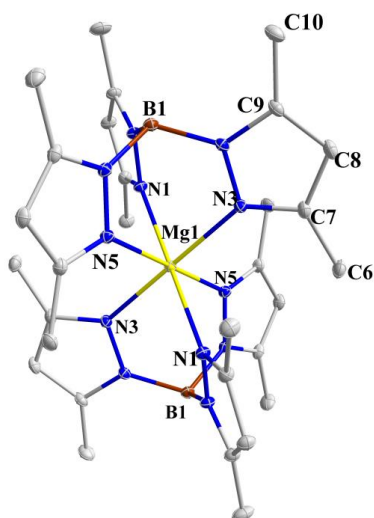


#### Ansatz:

$\text{HB(pz}_3)_2\text{SnCl}$	104 mg (0.28 mmol)
$(\text{dippNacNacMg})_2$	128 mg (0.14 mmol)

Die beiden Edukte werden vorgelegt und auf  $-40$  °C gekühlt. Anschließend wird 5 mL Toluol unter Rühren hinzugefügt. Es ist sofort eine Schwarzfärbung der Lösung zu erkennen. Die Reaktionslösung wird langsam bis auf RT erwärmt und nochmals 12 h gerührt. Anschließend wird die Suspension filtriert und aus dem Filtrat werden bei  $-30$  °C farblose bis gelbliche Kristalle des Co-Kristallisates  $\text{dippNacNacSnCl HB(pz}_3)_2\text{Mg}$  erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  Signale für  $\text{dippNacNacSnCl}$ : 1.09 (d, 6 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.12 (d, 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.23 (d, 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.44 (d, 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.65 (s, 1H, Rückgrat- $\text{CH}_3$ ), 3.14 (sept, 2H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.93 (sept, 2H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 5.05 (s, 1H, Rückgrat-*H*) Signale für  $\text{HB(pz}_3)_2\text{Mg}$ : 6.04 (t, 6H, pyr. *H*), 7.15 (d, 6H, pyr. *H*), 7.95 (d, 6H, pyr. *H*).

5.5.3.4 Synthese von  $[\text{HB}(\text{pz}^*)_3]_2\text{Mg}$ **Ansatz:**

$\text{HB}(\text{pz}^*)_3\text{GeCl}$	95 mg (0.23 mmol)
$(^{\text{dipp}}\text{NacNacMg})_2$	134 mg (0.12 mmol)

Die beiden Edukte werden vorgelegt und auf  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschließend wird 5 mL Toluol unter Rühren hinzugefügt. Es ist sofort eine Schwarzfärbung der Lösung zu erkennen. Die Reaktionslösung wird langsam bis auf RT erwärmt und nochmals 12 h gerührt. Anschließend wird die Suspension filtriert und aus dem Filtrat werden bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  farblose bis gelbliche Kristalle des  $[\text{HB}(\text{pz}^*)_3]_2\text{Mg}$  erhalten.

**$^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  1.65 (s, 12H, pyr.  $\text{CH}_3$ ), 2.30 (s, 12H, pyr.  $\text{CH}_3$ ), 5.66 (s, 12H, pyr.  $\text{CH}_3$ ).

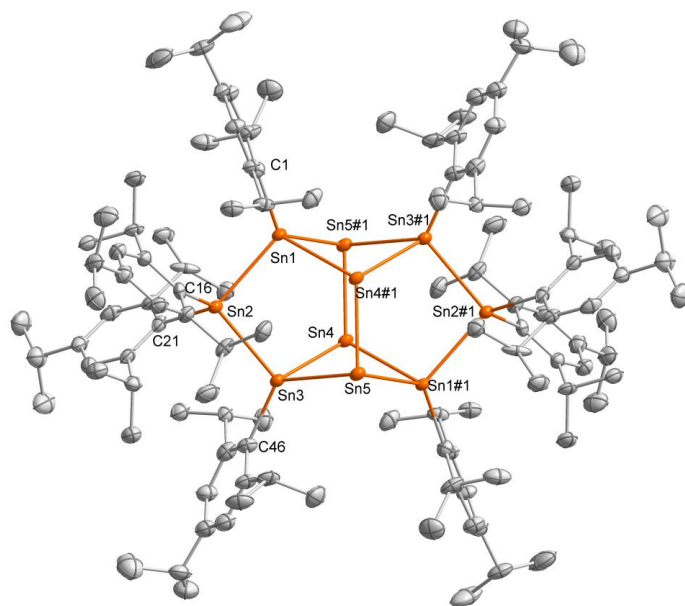
### 5.5.3.5 Synthese von Sn<sub>10</sub>trip<sub>8</sub> (8) und <sup>dipp</sup>NacNacMgtrip (9)

#### Ansatz:

Sn<sub>2</sub>trip<sub>4</sub> 95 mg (0.18 mmol)

(<sup>dipp</sup>NacNacMg)<sub>2</sub> 96 mg (0.11 mmol)

Sn<sub>2</sub>trip<sub>4</sub> und (LMg)<sub>2</sub> werden in 8 mL Toluol gelöst, wobei eine orange-rote Lösung entsteht. Diese wird für 24 h auf 95 °C erhitzt. Zunächst wird die Färbung der Lösung intensiver und schließlich tiefrot bis violett. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der rot-violette Rückstand in *n*-Pentan gelöst. Nach Lagerung bei –30 °C für 12 h kann <sup>dipp</sup>NacNacMgtrip als farblose Kristalle durch Filtration isoliert werden. Die Mutterlauge wird erneut von allen flüchtigen Bestandteilen befreit, wobei Sn<sub>10</sub>trip<sub>8</sub> (8) als rot-violetter Feststoff zurückbleibt. Einkristalle von **8** können aus *n*-Hexan Lösung nach sechs Tagen bei –30 °C erhalten werden.



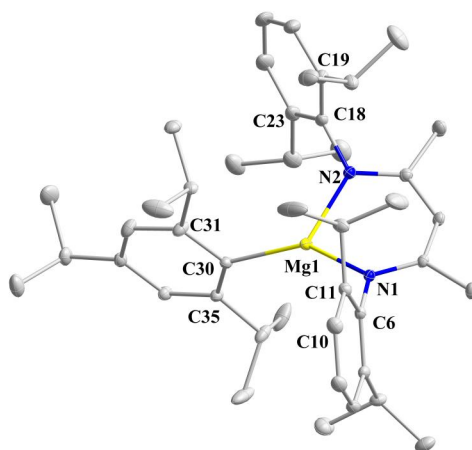
**8:** <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, Tol-*d*<sub>8</sub>, 25 °C): δ 1.10 (m, 18H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.14 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 18H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.17 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 18H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.19 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 18H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.21 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 18H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.10-1.21 (d, 6H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, von anderen Signalen überlagert), 1.23 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 48H, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.59 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 2H, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.79 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 8H, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.94 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 4H, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.26 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 4H, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.34 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 2H, -

$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , 2.59-3.34 (sept, 4H,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 6.94 (s, 8H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 6.95-7.12 (s, 8H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ , von Lösungsmittelpeak überlagert).

$^{13}\text{C}$ -NMR (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  24.7 ( $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 24.8 ( $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 24.9 ( $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 25.0 ( $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 26.9 ( $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 29.4 ( $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 35.1 ( $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 35.2 ( $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 43.1 ( $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 96.3, 120.0 ( $-\text{C}_6\text{H}_3$ ), 122.8 ( $-\text{C}_6\text{H}_3$ ), 124.9 ( $-\text{C}_6\text{H}_3$ ), 126.2 ( $-\text{C}_6\text{H}_3$ ), 142.7 ( $-\text{C}_6\text{H}_3$ ), 145.3 ( $o\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 147.4 ( $o\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 149.5 ( $o\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 157.9 ( $o\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 162.9 ( $ipso\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 170.8 ( $ipso\text{-C}_6\text{H}_3$ ).

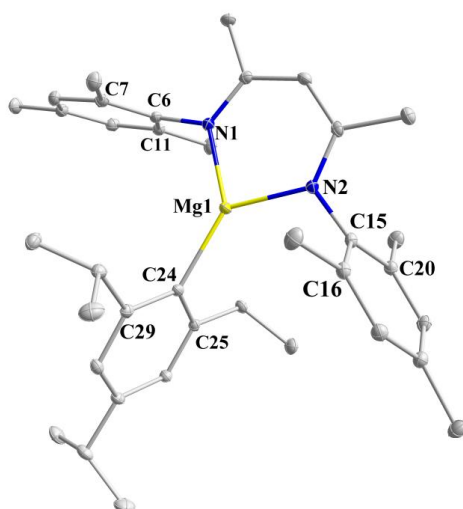
$^{119}\text{Sn}$ -NMR (111.9 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C): 134.7, 236.7, 358.9.

IR (ATR):  $\nu$  = 2958 (s), 2925 (m), 2867 (m), 1660 (w), 1622 (w), 1593 (w), 1551 (m), 1520 (s), 1469 (m), 1459 (m), 1435 (m), 1406 (m), 1381 (m), 1361 (m), 1314 (m), 1259 (m), 1174 (m), 1098 (m), 1055 (m), 1020 (m), 934 (w), 874 (w), 849 (w), 793 (m), 757 (m), 714 (w), 700 (w), 467 (w), 439 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .



**9:**  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{Tol-}d_8$ , 25 °C):  $\delta$  1.07 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 12H, trip- $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.13 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 12H, dipp- $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.21 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 12H, dipp- $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.29 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 6H, trip- $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.70 (s, 6H, Rückgrat- $\text{CH}_3$ ), 2.35 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 2H, trip- $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.84 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 1 H, trip- $p\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.27 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 4H, dipp- $o\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.95 (s, 1 H, Rückgrat- $\text{CH}$ ), 6.90 (s, 2 H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 7.02 (s, 2 H,  $p\text{-C}_6\text{H}_3$ ), 7.14-7.15 (s, 4 H,  $m\text{-C}_6\text{H}_3$ ), von Lösungsmittelpeak überlagert).

### 5.5.3.6 Synthese von <sup>mes</sup>NacNacMgtrip (10)

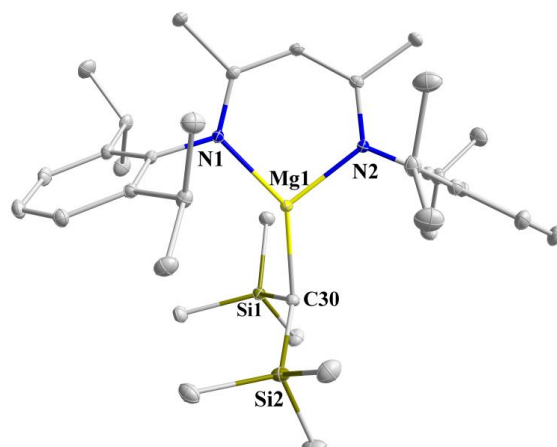


#### Ansatz:

Sn <sub>2</sub> trip <sub>4</sub>	50 mg (0.15 mmol)
( <sup>mes</sup> NacNacMg) <sub>2</sub>	80 mg (0.08 mmol)

trip<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub> und (<sup>mes</sup>NacNacMg)<sub>2</sub> werden in 5 mL Toluol gelöst, wobei eine orange-rote Lösung entsteht. Diese wird für 24 h bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch färbt sich währenddessen orange-braun und es bildet sich ein schwarzer Niederschlag. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt, der Rückstand wird mit *n*-Hexan extrahiert und dabei von allen unlöslichen Bestandteilen (elementares Zinn) getrennt. Es werden Einkristalle der Verbindung **10** aus der Lösung in *n*-Hexan nach einem Tag bei −30 °C erhalten.

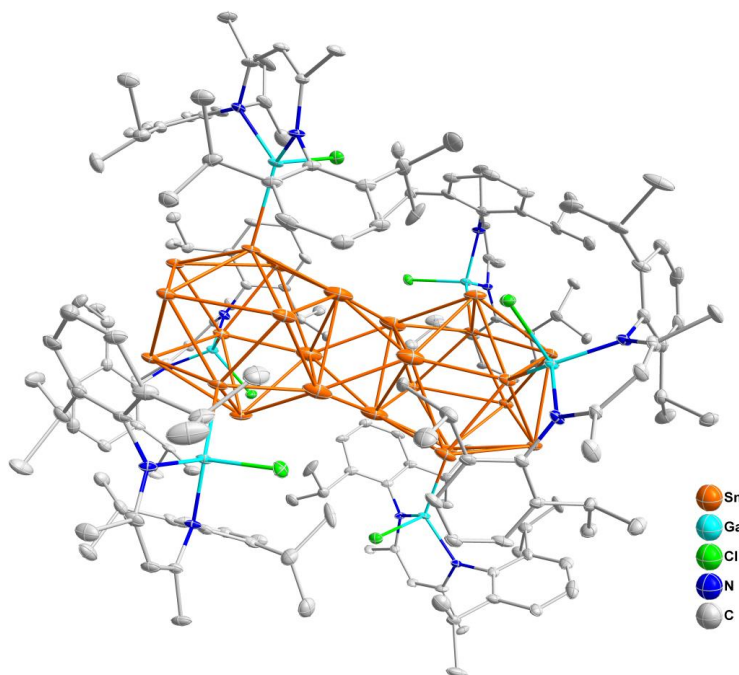
**10:** <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, Tol-*d*<sub>8</sub>, 25 °C): δ 1.15 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 6H, trip-*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.21 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 12H, trip-*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.66 (s, 6H, Rückgrat-CH<sub>3</sub>), 2.07 (s, 6H, mes-*p*-CH<sub>3</sub>), 2.10-2.16 (sept, 2H, von Lösungsmittelpeak überlagert), 2.18 (s, 12H, mes-*o*-CH<sub>3</sub>), 2.73 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 1H, trip-*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 5.01 (s, 1 H, Rückgrat-CH), 6.67 (s, 4 H, mes-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 6.87 (s, 2 H, trip-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>).

**5.5.3.7 Synthese von  $^{\text{dipp}}\text{NacNacMgCH}(\text{SiMe}_3)_2$  (**11**)****Ansatz:**

$\text{Sn}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$	80 mg (0.18 mmol)
$(^{\text{dipp}}\text{NacNacMg})_2$	81 mg (0.09 mmol)

$\text{Sn}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  und  $(^{\text{dipp}}\text{NacNacMg})_2$  werden in 5 mL Toluol gelöst, wobei eine dunkelrote, leicht bräunliche Lösung entsteht. Diese wird für 72 h auf 80 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch färbt sich währenddessen intensiv rot und es bildet sich ein dunkler Niederschlag. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand wird mit *n*-Hexan extrahiert. Dabei wird er von allen unlöslichen Bestandteilen (elementares Zinn) getrennt. Es werden farblose bis leicht gelbliche Einkristalle der Verbindung **11** nach einem Tag aus der Lösung in *n*-Hexan bei –30 °C erhalten.

**11:**  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{Tol-}d_8$ , 25 °C):  $\delta$  0.02 (s, 18H,  $(\text{SiMe}_3)_2$ ), 1.14 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 12H, dipp- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.36 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 12H, dipp- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.61 (s, 6H, Rückgrat- $\text{CH}_3$ ), 3.16 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 4H, dipp- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.82 (s, 1H, Rückgrat- $\text{CH}$ ).

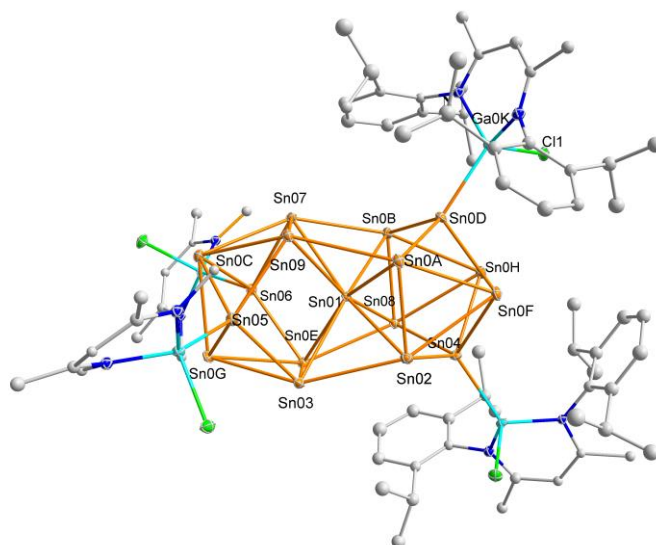
5.5.3.8 Synthese des Sn-Clusters **12****Ansatz:**

$\text{Cp}^*\text{SnCl}$	74 mg (0.25 mmol)
$^{\text{dipp}}\text{NacNacGa}$	91 mg (0.19 mmol)

$\text{Cp}^*\text{SnCl}$  und  $^{\text{dipp}}\text{NacNacGa}$  werden vorlegt und auf  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  vorgekühltes Toluol (2 mL) hinzugefügt. Dabei färbt sich die Reaktionslösung fast sofort schwarz, es fällt jedoch kein Metall aus der Lösung aus. Nach etwas 15 min weiterem Rühren bei RT wird die Lösung stehen gelassen und es bildet sich nach etwa 24 h **12** als schwarze Kristalle.

**Ausbeute:** 15 mg (mind. 24 % bezogen auf Struktur **I** ( $\text{Sn}_{24}$ ))

### 5.5.3.9 Synthese des Sn<sub>17</sub>-Clusters (1)



**Ansatz:**

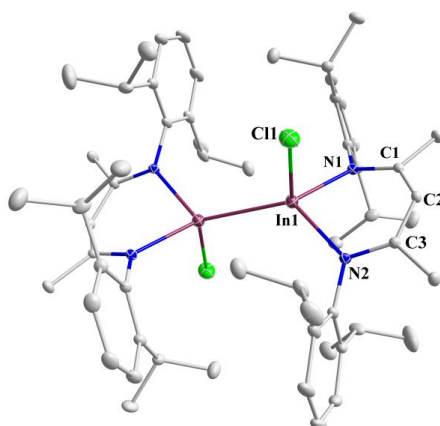
Cp*SnCl	24 mg (0.08 mmol)
<sup>dipp</sup> NacNacGa	30 mg (0.06 mmol)

Cp\*SnCl und <sup>dipp</sup>NacNacGa werden vorlegt und auf  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  vorgekühltes Fluorbenzol (0.5 mL) hinzugefügt. Dabei färbt sich die Reaktionslösung unmittelbar schwarz, es fällt jedoch kein Metall aus der Lösung aus. Nach 15 min weiterem Rühren an RT wird die Lösung stehen gelassen und es bildet sich nach etwa 24 h **13** als schwarze Kristalle.

**Ausbeute:** 7 mg (32 %)



### 5.5.3.10 Synthese von (<sup>dipp</sup>NacNacInCl)<sub>2</sub>

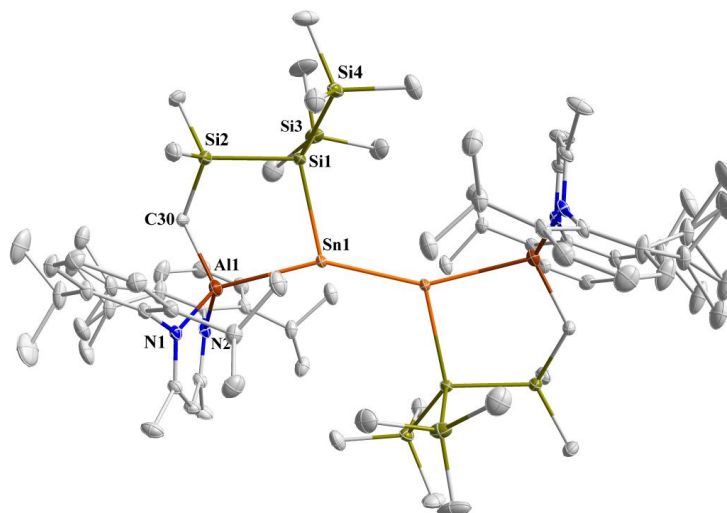


#### Ansatz:

Cp*GeCl	24 mg (0.1 mmol)
<sup>dipp</sup> NacNacIn	43 mg (0.75 mmol)

Cp\*SnCl und <sup>dipp</sup>NacNacGa werden vorlegt und auf –30 °C vorgekühltes Toluol (0.5 mL) hinzugefügt. Dabei färbt sich die Reaktionslösung sofort bräunlich bis schwarz, es bleibt jedoch eine homogene Lösung. Nach 16 h weiterem Rühren bei RT und anschließendem Auskristallisieren bildet sich (<sup>dipp</sup>NacNacInCl)<sub>2</sub> als farblose Kristalle bei –30 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, Tol-*d*<sub>8</sub>, 25 °C): δ 1.07 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 12H, dipp-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.41 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 12H, dipp-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.57 (s, 6H, Rückgrat-CH<sub>3</sub>), 3.15 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 2H, dipp-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.89 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 2H, dipp-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.79 (s, 1H, Rückgrat-CH), 7.13 (Ar-H).



Sn[Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	33 mg	(0.06 mmol)
<sup>dipp</sup> NacNacAl	25 mg	(0.06 mmol)

**Ausbeute:** 15 mg (29 %)

**$^{119}\text{Sn}$ -NMR** (111.9 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$ – 501.

168

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6. Aufl., Teubner, Wiesbaden, **2008**.
- [2] M. Asay, C. Jones, M. Driess, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 354.
- [3] S. González-Gallardo, T. Bollermann, R. A. Fischer, R. Murugavel, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3136.
- [4] S. Schulz, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 6416.
- [5] S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* **2007**, *318*, 1754.
- [6] S. Petrie, *Aust. J. Chem.* **2003**, *56*, 259.
- [7] X. Wang, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 11511.
- [8] I. Resa, E. Carmona, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, *Science* **2004**, *305*, 1136.
- [9] A. Sidiropoulos, C. Jones, A. Stasch, S. Klein, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9881; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9701.
- [10] C. Jones, A. Sidiropoulos, N. Holzmann, G. Frenking, A. Stasch, *Chem. Comm.* **2012**, *48*, 9855.
- [11] C. Jones, *Nat. rev. chem.* **2017**, *1*, 59.
- [12] C. Ganesamoorthy, J. Krüger, C. Wölper, A. S. Nizovtsev, S. Schulz, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 2461.
- [13] C. Ganesamoorthy, C. Wölper, A. S. Nizovtsev, S. Schulz, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 4276; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 4204.
- [14] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [15] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6. Aufl., Teubner, Wiesbaden, **2008**.
- [16] A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3532.

- [17] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 594; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 564.
- [18] S. Schulz, H. W. Roesky, H. J. Koch, G. M. Sheldrick, D. Stalke, A. Kuhn, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1828, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1729.
- [19] A. Ecker, E. Weckert, H. Schnöckel, *Nature* **1997**, *387*, 379.
- [20] C. Cui, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, H. Hao, F. Cimpoesu, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4444 ; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4274.
- [21] Z. Rappoport, *PATAI'S Chemistry of Functional Groups*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2009**.
- [22] C. Ganesamoorthy, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 11771; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11587.
- [23] C. Ganesamoorthy, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, *Chem. Comm.* **2014**, *50*, 12382.
- [24] W. Uhl, M. Layh, T. Hildenbrand, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 289.
- [25] D. Loos, H. Schnöckel, J. Gauss, U. Schneider, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1376; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *31*, 1362.
- [26] P. Jutzi, L. O. Schebaum, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *654*, 176.
- [27] M. L. H. Green, P. Mountford, G. J. Smout, S.R. Speel, *Polyhedron* **1990**, *9*, 2763.
- [28] N. J. Hardman, B. E. Eichler, P. P. Power, *Chem. Comm.* **2000**, 1991.
- [29] N. J. Hardman, A. D. Phillips, P. P. Power in *ACS Symposium Series*, Vol. 822 (Hrsg.: P. J. Shapiro, D. A. Atwood), American Chemical Society, Washington, DC, **2002**, S. 2–15.
- [30] G. Prabusankar, A. Kempter, C. Gemel, M.-K. Schröter, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7344; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7234.
- [31] A. Doddi, C. Gemel, M. Winter, R. A. Fischer, C. Goedecke, H. S. Rzepa, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 468; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 450.

- [32] L. Tüscher, C. Helling, C. Ganesamoorthy, J. Krüger, C. Wölper, W. Frank, A. S. Nizovtsev, S. Schulz, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*.
- [33] A. V. Protchenko, J. Urbano, J. A. B. Abdalla, J. Campos, D. Vidovic, A. D. Schwarz, M. P. Blake, P. Mountford, C. Jones, S. Aldridge, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 15294; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 15098.
- [34] M. S. Hill, P. B. Hitchcock, *Chem. Comm.* **2004**, 1818.
- [35] M. S. Hill, P. B. Hitchcock, R. Pongtavornpinyo, *Dalton Trans.* **2005**, 273.
- [36] M. Driess, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 900; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 828.
- [37] G. Schmid, M. Bäuml, M. Geerkens, I. Heim, C. Osemann, T. Sawitowski, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 179.
- [38] Z. Lu, Y. Yin, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6874.
- [39] S. T. Liddle, *Molecular Metal-Metal Bonds. Compounds, Synthesis, Properties*, John Wiley & Sons Incorporated, Newark, NJ, **2015**.
- [40] A. Schnepf, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 745.
- [41] A. Schnepf, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 2079.
- [42] J. D. Corbett, P. A. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3313.
- [43] L. Xu, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9245.
- [44] J. D. Corbett, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 670.
- [45] S. Scharfe, F. Kraus, S. Stegmaier, A. Schier, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3712; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3630.
- [46] L. R. Sita, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *27*, 191.
- [47] B. E. Eichler, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2001**, *112*, 391; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 796.

- [48] A. F. Richards, B. E. Eichler, M. Brynda, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2602; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2546.
- [49] C. P. Sindlinger, L. Wesemann, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2739.
- [50] D. J. Chapman, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6009.
- [51] M. W. Hull, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9026.
- [52] F. S. Kocak, P. Y. Zavalij, Y.-F. Lam, B. W. Eichhorn, *Chem. Comm.* **2009**, 4197.
- [53] F. S. Kocak, P. Zavalij, B. Eichhorn, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4858.
- [54] A. Schnepf, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2728; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2624.
- [55] A. Schnepf, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon Rel. Elem.* **2004**, *179*, 695.
- [56] A. Schnepf, C. Drost, *Dalton Trans.* **2005**, 3277.
- [57] A. Schnepf, R. Köppe, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 940; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 911.
- [58] C. Schrenk, J. Helmlinger, A. Schnepf, *Z. anorg. allg. Chem.* **2012**, 638, 589.
- [59] C. Schrenk, A. Schnepf, *Main Group Metal Chem.* **2013**, 36.
- [60] C. Schrenk, F. Winter, R. Pöttgen, A. Schnepf, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 8583.
- [61] C. Schrenk, F. Winter, R. Pöttgen, A. Schnepf, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 2992.
- [62] M. Brynda, R. Herber, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, I. Nowik, P. P. Power, A. V. Protchenko, A. Růžicka, J. Steiner, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4439; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4333.
- [63] E. Rivard, J. Steiner, J. C. Fettingier, J. R. Giuliani, M. P. Augustine, P. P. Power, *Chem. Comm.* **2007**, 39, 4919.
- [64] O. Kysliak, C. Schrenk, A. Schnepf, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 3270; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3216.
- [65] L. Tuscher, C. Ganesamoorthy, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 10803; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10657.

- [66] B. M. Chamberlain, M. Cheng, D. R. Moore, T. M. Ovitt, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3229.
- [67] S. J. Bonyhady, C. Jones, S. Nembenna, A. Stasch, A. J. Edwards, G. J. McIntyre, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 938.
- [68] Y. Ding, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, P. P. Power, *Organometallics* **2001**, *20*, 1190.
- [69] A. P. Dove, V. C. Gibson, P. Hormnirun, E. L. Marshall, J. A. Segal, A. J. P. White, D. J. Williams, *Dalton Trans.* **2003**, *102*, 3088.
- [70] L. Pu, M. M. Olmstead, P. P. Power, B. Schiemenz, *Organometallics* **1998**, *17*, 5602.
- [71] D. L. Reger, S. J. Knox, M. F. Huff, A. L. Rheingold, B. S. Haggerty, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1754.
- [72] Y. Sohrin, H. Kokusen, S. Kihara, M. Matsui, Y. Kushi, M. Shiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4128.
- [73] R. Han, G. Parkin, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *393*, C43-C46.
- [74] F. J. Brady, C. J. Cardin, D. J. Cardin, M. A. Convery, M. M. Devereux, G. A. Lawless, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *421*, 199.
- [75] C. Schrenk, I. Schellenberg, R. Pöttgen, A. Schnepf, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1872.
- [76] A. Schnepf, C. Schenk, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5499; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5373.
- [77] K. W. Klinkhammer, Y. Xiong, S. Yao, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6328; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6202.
- [78] C. Schenk, A. Schnepf, *Chem. Comm.* **2008**, 4643.
- [79] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 186.
- [80] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5806.

- [81] J. A. Lee, G. V. Raynor London, 1954, 67, 737, ICSD entry 40038, *Proceedings of the Physical Society*, **1954**, ICSD entry 40038.
- [82] P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *Dalton Trans.* **1976**, 2268.
- [83] M. Arrowsmith, B. Maitland, G. Kociok-Köhn, A. Stasch, C. Jones, M. S. Hill, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 10543.
- [84] H. M. El-Kaderi, A. Xia, M. J. Heeg, C. H. Winter, *Organometallics* **2004**, 23, 3488.
- [85] M. Stender, B. E. Eichler, N. J. Hardman, P. P. Power, J. Prust, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 2794.
- [86] P. Jutzi, F. Kohl, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 164, 141.
- [87] S. P. Constantine, G. M. de Lima, P. B. Hitchcock, J. M. Keates, G. A. Lawless, I. Marziano, *Organometallics* **1997**, 16, 793.
- [88] Philipps-Universität Marburg, unter:  
<https://www.uni-marburg.de/fb15/massenspektrometrie/service/ionisierungstechniken>  
(abgerufen am 17.12.2017).
- [89] M. Stender, P. P. Power, *Polyhedron* **2002**, 21, 525.
- [90] P. Jutzi, F. Kohl, P. Hofmann, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 757.
- [91] M. Veith, W. Frank, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 213; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, 24, 223.
- [92] K. Zeckert, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 14101.
- [93] T. Chu, I. Korobkov, G. I. Nikonov, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 9195.
- [94] U. Burckhardt, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 6328.
- [95] F. Feil, C. Müller, S. Harder, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 683, 56.
- [96] I. P. Rothwell, *Polyhedron* **1985**, 4, 177.
- [97] W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *Organometallics* **1991**, 10, 134.



- [98] P. N. Riley, J. R. Parker, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Organometallics* **1999**, *18*, 3579.
- [99] J. W. Pattiasina, C. E. Hissink, J. L. de Boer, A. Meetsma, J. H. Teuben, A. L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7758.
- [100] O. Kysliak, C. Schrenk, A. Schnepf, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 7083.
- [101] M. Carrasco, R. Peloso, I. Resa, A. Rodríguez, L. Sánchez, E. Álvarez, C. Maya, R. Andreu, J. J. Calvente, A. Galindo et al., *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 6361.
- [102] A. Grirrane, I. Resa, A. Rodriguez, E. Carmona, E. Alvarez, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, A. Galindo, D. del Río, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 693.
- [103] J. Gao, S. Li, Y. Zhao, B. Wu, X.-J. Yang, *Organometallics* **2012**, *31*, 2978.
- [104] A. Stasch, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15105.
- [105] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie. Eine Einführung*, 3. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim u.a., **1999**.
- [106] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. 102 Tabellen*, 7. Aufl., Thieme, Stuttgart u.a., **2005**.
- [107] G. Schwedt, T. C. Schmidt, O. J. Schmitz, *Analytische Chemie. Grundlagen, Methoden und Praxis*, **2016**.
- [108] S. Kubuk, unter:  
<https://www.chemie.unikl.de/fachrichtungen/oc/kubik/index.php?lan=en&sca=&lev1=0tea&lev2=oc3&lev3=irs&lev4=gru.html> (abgerufen am 15.12.2017).
- [109] R. Salzer, S. Thiele, L. Suemmchen, E. Bezugla, unter:  
[http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/3/anc/ir\\_spek/ir\\_geraete.vlu/Page/vsc/de/ch/3/anc/ir\\_spek/ir\\_spektroskopie/ir\\_geraetetechnik/ir\\_8\\_5/ftirspektr\\_mzu0703.vscml.html](http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/3/anc/ir_spek/ir_geraete.vlu/Page/vsc/de/ch/3/anc/ir_spek/ir_spektroskopie/ir_geraetetechnik/ir_8_5/ftirspektr_mzu0703.vscml.html) (abgerufen am 15.12.2017).
- [110] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 8. Aufl., Springer Spektrum, Wiesbaden, **2015**.

[111] Wikipedia, unter:

<https://de.wikipedia.org/w/index.php?oldid=158906761.html> (abgerufen am 15.12.2017).

[112] W. Uhlig, *Z. Naturforsch. B* **1995**, 50.

[113] F. X. Kohl, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 243, 119.

[114] W. J. Evans, J. C. Brady, C. H. Fujimoto, D. G. Giarikos, J. W. Ziller, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 649, 252.

[115] M. P. Weberski, C. C. McLauchlan, *J. Coord. Chem.* **2008**, 61, 2371.

[116] M. Stender, R. J. Wright, B. E. Eichler, J. Prust, M. M. Olmstead, H. W. Roesky, P. P. Power, *Dalton Trans.* **2001**, 3465.

[117] B. Schiemenz, P. P. Power, *Organometallics* **1996**, 15, 958.

[118] R. S. Simons, S. T. Haubrich, B. V. Mork, M. Niemeyer, P. P. Power, *Main Group Chem. Eur. J.* **1998**, 2, 275.

[119] K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1448; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1334.

[120] M. J. S. Gynane, D. H. Harris, M. F. Lappert, P. P. Power, P. Rivière, M. Rivière-Baudet, *Dalton Trans.* **1977**, 2004.

[121] A. C. Filippou, P. Portius, G. Kociok-Köhn, *Chem. Comm.* **1998**, 2327.

[122] M. Weidenbruch, A. Schäfer, H. Kilian, S. Pohl, W. Saak, H. Marsmann, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 563.

[123] F. X. Kohl, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 243, 31.

[124] B. Qian, D. L. Ward, M. R. Smith, *Organometallics* **1998**, 17, 3070.

[125] W. Massa, *persönliche Mitteilung* **2017**

[126] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **1990**, A46, 467–473.

[127] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, A64, 112–122.

- [128] C. Scheiper, *Dissertation*, Universität Duisburg-Essen **2015**.

## 7 Danksagung

Ich möchte zunächst Herrn Prof. Dr. Stephan Schulz danken, für die bereitwillige Aufnahme in seinem Arbeitskreis ebenso wie das Bereitstellen eines spannenden und herausfordernden Forschungsthemas. Ebenso bin ich dankbar für die enge Betreuung und Anleitung in Verbindung mit zahlreichen hilfreichen Diskussionen und Möglichkeiten zum Austausch, die maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. Matthias Epple danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Frau Prof. Dr. Bettina Siebers danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Dem Fonds der Chemischen Industrie möchte ich danken für die finanzielle Unterstützung in Form des Kekulé-Stipendiums.

Herrn Dr. Christoph Wölper danke ich für die gewissenhafte Durchführung der Röntgenstrukturanalyse, seine Mühen beim Lösen der Strukturen sowie seiner stetigen Bereitschaft zur Diskussion.

Frau Beate Römer danke ich für die Übernahme der NMR-Messungen.

Herrn Prof. Dr. Thomas Braun sowie Dr. Mike Ahrens möchte ich für die Gastfreundschaft und die Hilfe mit den LIFDI-Messungen danken.

Meinen Laborkollegen Dr. Dennis Dittrich, M. Sc. Lars Tuscher, Dr. Chelladurai Ganesamoorthy und M. Sc. Christoph Helling möchte ich für die tolle Zusammenarbeit und Arbeitsatmosphäre danken.

Meinen Bürokollegen M. Sc. Kevin Kaiser und M. Sc. Dominik Naglav möchte ich für ihre aufbauenden Worte und die nicht immer unbedingt sinnvollen, aber (fast) immer lustigen Beiträge danken.

Dem gesamten Arbeitskreis Schulz möchte ich für das unterhaltsame und sehr tolle Arbeitsklima danken.

Frau Haley Palm möchte ich für ihre Mitarbeit im Rahmen des RISE-Projektes danken. Frau B. Sc. Anna Bucker möchte ich ebenfalls für ihre Mitarbeit während ihrer Bachelorarbeit danken.

Meiner Familie bin ich sehr dankbar für ihre unerschöpfliche Unterstützung. Ich danke meinen Eltern, die mir immer den Rücken stärken und damit alles erst möglich gemacht haben. Meinem Bruder Benjamin, seiner Frau Lena (und Fabian) danke ich für die lieben Worte und ihre Teilnahme an meinem Leben.

Meinen Freunden danke ich, denn ohne sie wäre das Leben nur halb so witzig und schön.

Last but not least gilt mein Dank meinem Freund Alexander, bei dem ich immer Kraft sammeln kann. Ich danke dir für deine Geduld und deine lieben Worte.

## 8 Kristallographischer Anhang

### $\text{L}^4\text{SnN}(\text{SiMe}_3)_2$ (6)

Empirical formula	$\text{C}_{23}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{OSi}_2\text{Sn}$
$M$	537.45
Crystal size [mm]	$0.283 \times 0.105 \times 0.071$
$T$ [K]	100(2)
Crystal system	monoclinic
Space group	$P\ 21/n$
$a$ [Å]	10.5045(9)
$b$ [Å]	14.2464(11)
$c$ [Å]	18.5879(14)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	102.419(4)
$\gamma$ [°]	90
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	2716.6(4)
$Z$	4
$D_{\text{calc}}$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.314
$\mu(\text{MoK}\alpha$ [mm <sup>-1</sup> ])	1.044
Transmissions	0.75/0.64
$F(000)$	1120
Index ranges	$-15 \leq h \leq 15$
	$0 \leq k \leq 21$
	$0 \leq l \leq 26$
$\theta_{\text{max}}$ [°]	33.161
Reflections collected	18115
Independent reflections	9465
$R_{\text{int}}$	0.0298
Refined parameters	275
$R_1$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0239
$wR_2$ [all data]	0.0646
GooF	1.134
$\Delta\rho_{\text{final}}$ (max/min) [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.922/-0.633

**dippNacNacMgL<sup>1</sup> (7)**

Empirical formula	C <sub>38</sub> H <sub>58</sub> MgN <sub>4</sub> O
<i>M</i>	611.19
Crystal size [mm]	0.338 × 0.328 × 0.184
<i>T</i> [K]	100(2)
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	42.4161(19)
<i>b</i> [Å]	10.7706(5)
<i>c</i> [Å]	17.7939(8)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	104.636(2)
$\gamma$ [°]	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	7865.3(6)
<i>Z</i>	8
<i>D</i> <sub>calc</sub> [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.032
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.076
Transmissions	0.75/0.70
<i>F</i> (000)	2672
Index ranges	-63 ≤ <i>h</i> ≤ 62
	-16 ≤ <i>k</i> ≤ 16
	-26 ≤ <i>l</i> ≤ 26
$\theta_{\text{max}}$ [°]	33.221
Reflections collected	118722
Independent reflections	14384
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0320
Refined parameters	459
<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.0447
<i>wR</i> <sub>2</sub> [all data]	0.1307
GooF	1.030
$\Delta\rho_{\text{final}}$ (max/min) [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.478/-0.242

**Sn<sub>10</sub>trips (8)**

Empirical formula	C <sub>144</sub> H <sub>232</sub> Sn <sub>10</sub>
<i>M</i>	3150.18
Crystal size [mm]	0.210 × 0.150 × 0.110
<i>T</i> [K]	100(1)
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	14.287(2)
<i>b</i> [Å]	15.400(2)
<i>c</i> [Å]	16.699(2)
$\alpha$ [°]	102.618(8)
$\beta$ [°]	97.963(8)
$\gamma$ [°]	99.865(8)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	3472.6(9)
<i>Z</i>	1
<i>D</i> <sub>calc</sub> [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.506
$\mu$ (MoK $\alpha$ [mm <sup>-1</sup> ])	1.811
Transmissions	0.75/0.62
<i>F</i> (000)	1596
Index ranges	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 18
	-21 ≤ <i>k</i> ≤ 22
	-23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
$\theta_{\text{max}}$ [°]	30.694
Reflections collected	67514
Independent reflections	19130
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0436
Refined parameters	720
<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.0628
<i>wR</i> <sub>2</sub> [all data]	0.1927
GooF	1.111
$\Delta\rho_{\text{final}}$ (max/min) [e·Å <sup>-3</sup> ]	3.481/-2.376



**dppNacNacMgtrip (9)**

Empirical formula	C <sub>44</sub> H <sub>64</sub> MgN <sub>2</sub>
<i>M</i>	645.28
Crystal size [mm]	0.358 × 0.218 × 0.194
<i>T</i> [K]	100(2)
Crystal system	orthorhombic
Space group	<i>P</i> 21 21 21
<i>a</i> [Å]	9.0942(5)
<i>b</i> [Å]	20.5821(11)
<i>c</i> [Å]	21.2116(12)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	90
$\gamma$ [°]	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	3970.3(4)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> <sub>calc</sub> [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.080
$\mu$ (MoK $\alpha$ [mm <sup>-1</sup> ])	0.076
Transmissions	0.75/0.67
<i>F</i> (000)	1416
Index ranges	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 13
	-31 ≤ <i>k</i> ≤ 31
	-32 ≤ <i>l</i> ≤ 31
$\theta_{\text{max}}$ [°]	33.250
Reflections collected	62564
Independent reflections	14450
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0293
Refined parameters	470
<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.0459
<i>wR</i> <sub>2</sub> [all data]	0.1226
<i>x</i> (Flack)	-0.07(4)
GooF	1.035
$\Delta\rho_{\text{final}}$ (max/min) [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.601/-0.306

**mesNacNacMgtrip (10)**

Empirical formula	C <sub>38</sub> H <sub>52</sub> MgN <sub>2</sub>
<i>M</i>	561.12
Crystal size [mm]	0.224 × 0.125 × 0.073
<i>T</i> [K]	104(2)
Crystal system	orthorhombic
Space group	<i>P</i> 21 21 21
<i>a</i> [Å]	11.2579(2)
<i>b</i> [Å]	16.4458(3)
<i>c</i> [Å]	18.2926(3)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	90
$\gamma$ [°]	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	3386.79(10)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> <sub>calc</sub> [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.100
$\mu$ (MoK $\alpha$ [mm <sup>-1</sup> ])	0.080
Transmissions	0.75/0.66
<i>F</i> (000)	1224
Index ranges	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 13
	-22 ≤ <i>k</i> ≤ 21
	-24 ≤ <i>l</i> ≤ 25
$\theta_{\text{max}}$ [°]	30.525
Reflections collected	38334
Independent reflections	9070
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0327
Refined parameters	384
<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.0370
<i>wR</i> <sub>2</sub> [all data]	0.0898
<i>x</i> (Flack)	-0.11(6)
GooF	1.028
$\Delta\rho_{\text{final}}$ (max/min) [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.288/-0.211

**dippNacNacMg[CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (11)**

Empirical formula	C <sub>36</sub> H <sub>60</sub> MgN <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>
<i>M</i>	601.35
Crystal size [mm]	0.323 × 0.299 × 0.155
<i>T</i> [K]	100(1)
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 21/ <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	9.1743(5)
<i>b</i> [Å]	20.1787(12)
<i>c</i> [Å]	20.2113(11)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	90.313(3)
$\gamma$ [°]	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	3741.6(4)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> <sub>calc</sub> [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.068
$\mu$ (MoK $\alpha$ [mm <sup>-1</sup> ])	0.136
Transmissions	0.75/0.67
<i>F</i> (000)	1320
Index ranges	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 13
	-28 ≤ <i>k</i> ≤ 28
	-28 ≤ <i>l</i> ≤ 28
$\theta_{\text{max}}$ [°]	30.568
Reflections collected	61495
Independent reflections	11438
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0266
Refined parameters	386
<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.0396
<i>wR</i> <sub>2</sub> [all data]	0.1136
GooF	1.037
$\Delta\rho_{\text{final}}$ (max/min) [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.202/-0.406

**Sn<sub>17</sub>[GaCl(<sup>dipp</sup>NacNac)]<sub>4</sub> (13)**

Empirical formula	C <sub>146</sub> H <sub>189</sub> Cl <sub>4</sub> F <sub>5</sub> Ga <sub>4</sub> N <sub>8</sub> Sn <sub>17</sub>
<i>M</i>	4589.45
<i>T</i> [K]	296(2)
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 21/ <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	16.9833(18)
<i>b</i> [Å]	34.451(4)
<i>c</i> [Å]	27.354(3)
<i>α</i> [°]	90
<i>β</i> [°]	91.050(2)
<i>γ</i> [°]	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	16002(3)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> <sub>calc</sub> [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.905
<i>μ</i> (MoK <sub>α</sub> [mm <sup>-1</sup> ])	1.789
<i>F</i> (000)	8832
<i>θ</i> <sub>max</sub> [°]	22.591
Reflections collected	43104
Independent reflections	43104
Refined parameters	889
<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.1703
<i>wR</i> <sub>2</sub> [all data]	0.4911
GooF	3.418
Δ <i>ρ</i> <sub>final</sub> (max/min) [e·Å <sup>-3</sup> ]	6.689/-5.689

**Verbindung 14**

Empirical formula	$\text{C}_{83}\text{H}_{142}\text{Al}_2\text{N}_4\text{Si}_8\text{Sn}_2$
$M$	1712.06
Crystal size [mm]	$0.421 \times 0.200 \times 0.155$
$T$ [K]	100(2)
Crystal system	triclinic
Space group	$P -1$
$a$ [Å]	12.4614(4)
$b$ [Å]	12.7625(4)
$c$ [Å]	16.2103(5)
$\alpha$ [°]	106.539(2)
$\beta$ [°]	109.862(2)
$\gamma$ [°]	91.105(2)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	2305.06(13)
$Z$	1
$D_{\text{calc}}$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.233
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.706
Transmissions	0.75/0.67
$F(000)$	906
Index ranges	$-19 \leq h \leq 18$
	$-19 \leq k \leq 18$
	$-24 \leq l \leq 25$
$\theta_{\text{max}}$ [°]	33.327
Reflections collected	103119
Independent reflections	17408
$R_{\text{int}}$	0.0201
Refined parameters	527
$R_1$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0348
$wR_2$ [all data]	0.0961
GooF	1.109
$\Delta\rho_{\text{final}}$ (max/min) [e·Å <sup>-3</sup> ]	2.465/-0.999

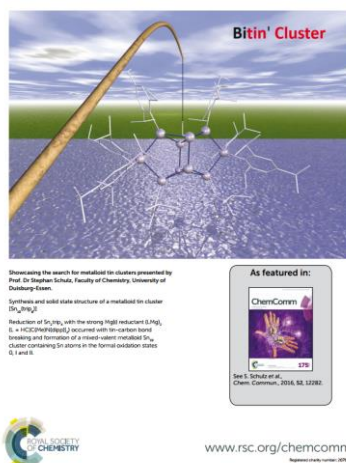
**Co-Kristallisat <sup>dipp</sup>NacNacSnCl [HB(pz)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Mg**

Empirical formula	C <sub>83</sub> H <sub>110</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> MgN <sub>16</sub> Sn <sub>2</sub>
<i>M</i>	1686.07
Crystal size [mm]	0.331 × 0.146 × 0.085
<i>T</i> [K]	100(2)
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	10.5249(6)
<i>b</i> [Å]	11.6378(7)
<i>c</i> [Å]	18.8775(11)
$\alpha$ [°]	97.180(3)
$\beta$ [°]	104.780(3)
$\gamma$ [°]	108.616(3)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	2064.3(2)
<i>Z</i>	1
<i>D</i> <sub>calc</sub> [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.356
$\mu$ (MoK $\alpha$ ) [mm <sup>-1</sup> ]	0.731
Transmissions	0.75/0.65
<i>F</i> (000)	876
Index ranges	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 16
	-17 ≤ <i>k</i> ≤ 16
	-29 ≤ <i>l</i> ≤ 27
$\theta_{\text{max}}$ [°]	33.202
Reflections collected	73573
Independent reflections	14107
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0306
Refined parameters	535
<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.0311
<i>wR</i> <sub>2</sub> [all data]	0.0770
GooF	1.071
$\Delta\rho_{\text{final}}$ (max/min) [e·Å <sup>-3</sup> ]	1.021/-0.813

## 9 Publikationsliste und Konferenzen

### *Publikationen in Fachzeitschriften*

[1] „Synthesis and Solid State Structure of a Metalloid Tin Cluster  $[\text{Sn}_{10}(\text{trip})_8]$ “, J. Wiederkehr, C. Wölper, S. Schulz, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 12282. Highlight als Back Cover:



[2] „Synthesis, solid-state structures and reduction reactions of heteroleptic Ge(II) and Sn(II)  $\beta$ -ketoiminate complexes“, J. Wiederkehr, C. Wölper, S. Schulz, *Z. Naturforsch. B*, **2017**, accepted for publication.

### *Teilnahme an Fachtagungen*

[3] Posterbeitrag XXVII International Conference on Organometallic Chemistry in Melbourne/Australien (**2016**).

[4] Teilnahme an der XVIII Wöhler-Tagung in Berlin (**2016**)

[5] Teilnahme am Seminar für Doktoranden-Stipendiatinnen des Fonds der Chemischen Industrie in Frankfurt (**2016**)